SÉRIE VIII. — TOME II. N° 2. AVRIL-MAI-JUIN 1941.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

L'EFFET RAMAN ET LE PIVOTEMENT DES MOLÉCULES DANS LES CRISTAUX. THÉORIE GÉNÉRALE ET VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE DANS LE CAS DU NAPHTALÈNE

Par A. KASTLER et A. ROUSSET.
Faculté des Sciences de Bordeaux (¹).

Sommaire. — On montre que les raies Raman de faible fréquence, découvertes par Gross et Vuks dans le spectre de la lumière diffusée par les cristaux organiques, sont dues à des pivotements cohérents des molécules du cristal. On calcule l'état de polarisation et l'intensité des vibrations diffusées par les molécules pivotantes d'un cristal. Les résultats de ce calcul sont confrontés avec les mesures de polarisation sur les spectres Raman du naphtalène et de la calcite. On rapporte, avec quelques détails, les résultats de l'étude expérimentale de la polarisation et de l'intensité des raies de faible fréquence d'un monocristal de naphtalène : ces résultats sont en excellent accord avec l'hypothèse de pivotements cohérents des molécules autour de leurs axes d'inertie. Enfin, les auteurs insistent sur les rapports nécessaires entre l'effet du pivotement des molécules dans les cristaux et l'effet de la rotation de ces mêmes molécules dans un liquide, révélés par la diffusion moléculaire de la lumière.

1. **Théorie classique de la diffusion de la lumière par une molécule pivotante.** — Soient U, V, W les trois axes rectangulaires de l'ellipsoïde d'inertie d'une molécule; g, g' et g'' les réfractivités principales mesurées suivant ces mêmes axes (modèle moléculaire de Langevin). Nous supposons que la molécule exécute autour d'une orientation moyenne, définie par les axes fixes U_0, V_0, W_0, des oscillations pendulaires de faible amplitude (ou pivotements) de fréquence u, v, w.

Éclairons la molécule par la vibration lumineuse $\sin 2\pi Nt$ parallèle à U_0. Projetons la vibration incidente sur chacun des axes de la molécule pivotante. En multipliant l'amplitude de chaque projection par la réfractivité correspondante, nous obtenons les projections du moment induit suivant ces mêmes axes. Les amplitudes des vibrations diffusées, parallèles à chacun des axes fixes U_0, V_0, W_0, sont égales aux projections de ce moment induit sur ces axes.

1° *La molécule pivote autour de* U_0. — Aucune modification de fréquence dans le moment induit qui reste couché sur U_0.

2° *La molécule pivote autour de* V_0 (*fig.* 1). — Les positions des axes U et W sont à chaque instant fixées par l'angle $\alpha = \alpha_0 \sin 2\pi vt$. Suivant les axes de la molécule, les projections du moment induit s'écrivent

Sur U....... $g \cos\alpha \sin 2\pi Nt$
» V....... o
» W....... $-g'' \sin\alpha \sin 2\pi Nt$

d'où les projections de ce moment sur les axes fixes U_0, V_0, W_0 :

Sur U_0...... $(g \cos^2\alpha - g'' \sin^2\alpha) \sin 2\pi Nt$
» V_0....... o
» W_0...... $(g - g'') \sin\alpha \cos\alpha \sin 2\pi Nt$

Mais α_0 et par conséquent α sont petits. On peut poser $\cos\alpha = 1$; $\sin^2\alpha = 0$ et $\sin\alpha = \alpha = \alpha_0 \sin 2\pi vt$. Il vient alors

Projection sur U_0......... $g \sin 2\pi Nt$
» » V_0......... o
» » W_0........ $\alpha_0(g - g'') \sin 2\pi vt \sin 2\pi Nt$

Le moment des fréquences modifiées est couché sur W_0; on peut l'écrire

$$\frac{1}{2}\alpha_0(g - g'')[\cos 2\pi(N - v)t - \cos 2\pi(N + v)t].$$

(¹) Exposé dans une conférence de A. Rousset devant la Société française de Physique (séances de Pentecôte 1941).

Son amplitude, pour chacune des deux fréquences $N \pm v$, vaut $\frac{1}{2}\alpha_0 (g - g'')$.

3° *La molécule pivote autour de W_0.* — Dans ce cas, les doublets de Hertz de fréquences $N \pm w$ sont couchés sur V_0 et leur amplitude vaut $\frac{1}{2}\alpha_0 (g - g'')$.

Ce calcul montre que les intensités des raies de pivotement varient comme le carré de l'anisotropie optique de la molécule, que seules sont efficaces les vibrations excitatrices perpendiculaires à l'axe de pivotement et que le moment induit dans la molécule est perpendiculaire à l'axe de pivotement.

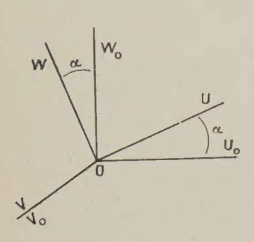


Fig. 1.

Dès 1935, l'un de nous [1] avait tiré de ce calcul l'intensité et la polarisation des radiations diffusées par des molécules pivotantes orientées au hasard (liquides à molécules polaires par exemple); l'intensité lumineuse diffusée, proportionnelle au carré de l'amplitude maximum, n'est qu'une faible fraction du spectre de rotation de la molécule libre de tourner.

Raman et Negundaki [2], en précisant la direction du moment induit dans le cas d'ions de même orientation moyenne, ont donné une interprétation très simple des variations d'intensité que présentent certaines raies Raman d'un cristal de nitrate de sodium quand on change l'orientation du cristal par rapport à la vibration incidente et à la direction d'observation. Ils admettent que dans le spectre Raman du nitrate de sodium cristallisé, les raies de faible fréquence (2) 185 cm^{-1} et 98 cm^{-1} sont dues à des oscillations de l'ion NO_3^- autour d'un axe du plan équatorial. Ils vérifient alors, conformément aux résultats du calcul rappelés plus haut, que ces raies disparaissent dans les spectres où les fréquences internes 1065 cm^{-1} et 1375 cm^{-1} paraissent avec le maximum d'intensité (3). En supposant ces pivotements quantifiés, les auteurs hindous ont calculé l'amplitude maximum en fonction du moment d'inertie I et de la fréquence v de pivotement. On obtient immédiatement, pour l'amplitude du moment diffusé, $\frac{1}{2}(g - g'')\sqrt{\frac{h}{2\pi I v}}$.

Afin d'étendre à d'autres cristaux cette interprétation des raies Raman de faible fréquence, nous allons traiter le cas plus général de la diffusion par les molécules pivotantes dont les axes d'inertie sont placés de façon absolument quelconque par rapport aux éléments de symétrie du cristal, éléments qui imposent la direction des vibrations excitatrices et la direction d'observation.

Soient U, V, W (4) les trois axes rectangulaires de l'ellipsoïde d'inertie autour duquel la molécule (ou l'ion) pivote avec la fréquence u, v ou w; g, g' et g'' les réfractivités principales de la molécule (ou de l'ion) relatives à ces mêmes axes. Soit un trièdre, lié aux éléments de symétrie du cristal, d'axes 1, 2, 3.

Tableau des cosinus directeurs.

	1.	2.	3.
U	a_1	a_2	a_3
V	b_1	b_2	b_3
W	c_1	c_2	c_3

1° *Le vecteur électrique $\vec{E}$ de l'onde incidente est parallèle à l'axe* 1. — Les projections E_U, E_V, E_W sur les axes U, V, W de la molécule sont respectivement proportionnelles à a_1, b_1 et c_1. Pour chacune de ces projections et pour chacun des pivotements autour de U, V et W, appliquons les résultats du calcul précédent. Les amplitudes des moments induits $\vec{M}_U$, $\vec{M}_V$ et $\vec{M}_W$ de fréquences N^+_{-U}, N^+_{-V}, N^+_{-W} et leur direction sont données, dans chaque cas, par le tableau ci-dessous (*) :

	$\vec{M}_U$.	$\vec{M}_V$.	$\vec{M}_W$.
E_U	o	// à W $a_1(g'' - g)$	// à V $a_1(g - g')$
E_V	// à W $b_1(g' - g'')$	o	// à U $b_1(g - g')$
E_W	// à V $c_1(g' - g'')$	// à U $c_1(g'' - g)$	o

Si le vecteur électrique $\vec{E}$ est parallèle à l'axe 2 ou à l'axe 3, il suffit de remplacer, dans le tableau ci-dessus, l'indice 1 par l'indice 2 ou 3. On obtient alors, pour chacune des fréquences Raman de pivotement (u, par exemple), le tenseur (U) qui

(2) La présence dans le spectre Raman du nitrate de sodium, comme dans celui du spath calcaire, de *deux* raies de faible fréquence ayant les mêmes caractères de polarisation, reste à expliquer.

(3) On sait cependant (CABANNES et CANALS, *Comptes rendus*, 1931, 193, p. 289) que les fréquences internes 1065 cm^{-1} et 1385 cm^{-1}, comme les fréquences correspondantes 1087 cm^{-1} et 1437 cm^{-1} du spath, ne présentent pas les mêmes caractères de polarisation.

(4) On peut, sans ambiguïté, désigner ici et dans la suite des calculs, les directions moyennes des axes de la molécule pivotante par UVW et non plus par $U_0V_0W_0$.

(*) Le symbole « // à U » signifie « parallèle à U ».

relie le vecteur électrique $\vec{E}$ de l'onde incidente et le moment induit $\vec{M}_U$ qui émet la raie Raman, rapportés aux axes 1, 2, 3 [tous les termes doivent être multipliés par $(g' - g'')$].

(U).	E_1.	E_2.	E_3.
M_1	$2 b_1 c_1$	$(b_1 c_2 + b_2 c_1)$	$(b_1 c_3 + b_3 c_1)$
M_2	$b_1 c_2 + b_2 c_1$	$2 b_2 c_2$	$(b_2 c_3 + b_3 c_2)$
M_3	$b_1 c_3 + b_3 c_1$	$(b_2 c_3 + b_3 c_2)$	$2 b_3 c_3$

Les tenseurs (V) et (W), relatifs à $\vec{M}_V$ et $\vec{M}_W$, se déduisent du tenseur précédent par une permutation circulaire de a, b, c, et de g, g', g''.

2. **Calcul des tenseurs dans le cas de pivotements cohérents des molécules d'un cristal monoclinique.** — Prenons la maille d'un cristal monoclinique comme le naphtalène qui renferme deux molécules (I et II) orientées symétriquement par rapport au plan de symétrie (010) normal à l'axe binaire (axe 2).

Supposons cohérents tous les pivotements des molécules du cristal. Le pivotement d'ensemble des molécules I et II autour de leur axe U constitue, pour la maille, une vibration symétrique U_S ou antisymétrique U_A par rapport à son plan de symétrie, suivant que les pivotements de ces deux molécules sont symétriques ou antisymétriques par rapport à ce plan ([5]). Au point de vue de son orientation, nous savons que la molécule II peut être considérée comme l'image, par réflexion, de la molécule I, dans le plan de symétrie. Nous obtenons son tenseur (U_{II}) en changeant, dans le tenseur ci-dessus, les signes de a_2, b_2 et c_2 correspondant aux projections sur l'axe binaire, d'où la forme des tenseurs d'amplitudes pour les deux molécules :

Molécule I.				Molécule II.			
(U_I).	E_1.	E_2.	E_3.	(U_{II}).	E_1.	E_2.	E_3.
M_1...	A_{11}	A_{12}	A_{13}	M_1...	A_{11}	$-A_{12}$	A_{13}
M_2...	A_{21}	A_{22}	A_{23}	M_2...	$-A_{21}$	A_{22}	$-A_{23}$
M_3...	A_{31}	A_{32}	A_{33}	M_3...	A_{31}	$-A_{32}$	A_{33}

Le couplage des pivotements des deux molécules en vibration symétrique et antisymétrique revient à un ajustement différent des phases des pivotements des deux molécules I et II. La combinaison symétrique est due à deux pivotements en concordance de phase; les deux tenseurs d'amplitudes s'ajoutent :

$$(U_S) = (U_I) + (U_{II}).$$

La combinaison antisymétrique est due à deux pivotements en opposition de phase; dans ce cas, une augmentation de π pour la phase change le signe de tous les moments induits du tenseur (U_{II}); les deux tenseurs d'amplitudes se retranchent :

$$(U_A) = (U_I) - (U_{II}).$$

On obtient ainsi, pour les vibrations U_S et U_A, les deux tenseurs complémentaires ci-dessous ([6]) :

$$(U)\ \begin{vmatrix} \star & \star & \star \\ \star & \star & \star \\ \star & \star & \star \end{vmatrix} \quad \text{se dédouble en :}$$

$$\rightarrow\ (U_S)\ \begin{vmatrix} \star & \cdot & \star \\ \cdot & \star & \cdot \\ \star & \cdot & \star \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad (U_A)\ \begin{vmatrix} \cdot & \star & \cdot \\ \star & \cdot & \star \\ \cdot & \star & \cdot \end{vmatrix}$$

Nous retrouvons pour nos pivotements les résultats généraux établis par J. Cabannes [3] pour les oscillations symétriques et antisymétriques des cristaux du système monoclinique.

Les deux tenseurs d'intensités, dont les termes s'obtiennent en élevant au carré les termes correspondants des tenseurs d'amplitude, sont donc également complémentaires et n'ont aucun terme commun. Nous les reporterons dans la suite dans un même cadre.

Les deux modes de couplage, symétrique et antisymétrique, quoique relatifs à un même pivotement, mettent en jeu des forces de rappel légèrement différentes : par suite, aux vibrations symétriques et antisymétriques de la maille doivent correspondre des fréquences de pivotement légèrement différentes. Dans le cas général de la molécule de Langevin à trois réfractivités inégales, il faut donc prévoir six raies « externes » différentes, voisines de la raie excitatrice : U_S et U_A, V_S et V_A, W_S et W_A, groupées en trois doublets. A chacune des composantes d'un doublet, U_S ou U_A par exemple, correspond l'un des tenseurs complémentaires (U_S) ou (U_A) formé de termes soit uniquement symétriques, soit uniquement antisymétriques.

3. **Application au naphtalène.** — La molécule du naphtalène est plane. Désignons par U son grand axe (ou ligne joignant les centres des noyaux benzéniques), par V son petit axe (perpendiculaire à U et situé dans le plan moléculaire), par W la normale au plan moléculaire (*fig.* 2). On connaît, par l'étude aux rayons X (Robertson) [4], l'orien-

([5]) Ces pivotements sont en même temps symétriques ou antisymétriques par rapport à l'axe binaire.

([6]) Le tenseur (U_S) ne contient que les termes $A_{\alpha\beta}$ dont la somme des indices $\alpha + \beta$ est paire le tenseur; (U_A) ne contient que les termes dont la somme des indices est impaire.

tation des axes U, V, W par rapport au trièdre constitué par l'arête a et b de la maille clinorhombique (b, axe binaire ou axe 2) et la perpendiculaire c' au plan des arêtes a et b (plan 001) de la maille.

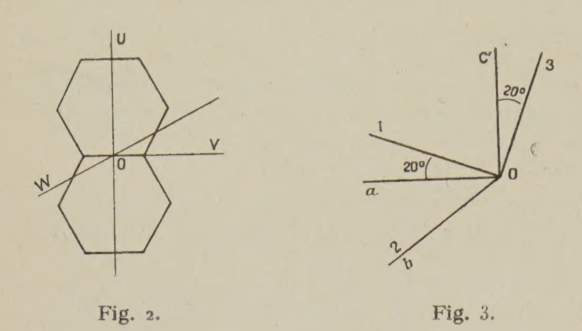


Fig. 2. Fig. 3.

Voici le tableau des cosinus directeurs :

Tableau I.

	a.	b (axe 2).	c'.
U	—0,43	—0,22	0,88
V.........	0,32	0,88	0,36
W........	—0,84	0,43	—0,32

On en déduit facilement les cosinus directeurs des mêmes axes U, V, W par rapport au trièdre 1, 2, 3 des axes de l'ellipsoïde des indices : les axes 1 et 3 sont situés dans le plan de symétrie ac', l'axe 3 est confondu avec l'arête du dièdre des plans moléculaires [5], donc incliné de 20° sur c' (*fig.* 3).

Tableau II.

	1.	2.	3.
U	—0,11	—0,22	0,97
V.........	0,42	0,88	0,23
W........	—0,90	0,43	0

Le monocristal de naphtalène utilisé dans nos recherches a la forme d'un parallélépipède rectangle dont les arêtes sont parallèles aux axes a, b, c' de Robertson (7). Soit OXYZ un trièdre fixe dans l'espace, OZ étant vertical. Le cristal est placé en O avec ses arêtes respectivement parallèles à XYZ. On éclaire le long de OX par un faisceau de lumière polarisée suivant OY ou suivant OZ. Les vibrations diffusées dans la direction OY sont analysées par un biréfringent (wollaston) de section principale verticale, de façon à donner sur la fente du spectrographe deux images séparées du cristal, l'une i contenant les vibrations diffusées parallèles à OX, l'autre I les vibrations diffusées parallèles à OZ (8).

Comme les arêtes de notre cristal ne coïncident pas exactement avec les axes des indices principaux (sauf pour l'axe binaire), la biréfringence va introduire une complication : c'est seulement dans le cas où le plan de symétrie est horizontal que les vibrations incidentes ou diffusées restent parallèles aux arêtes du cristal. Si l'on éclaire (ou si l'on observe) à travers le plan de symétrie, les vibrations incidentes (ou diffusées) qui se propagent à travers le cristal sont parallèles aux axes 1 et 3, il en résulte qu'en général les intensités et les polarisations expérimentales doivent présenter un léger écart avec les valeurs calculées à partir des cosinus directeurs, tant du Tableau I relatif au trièdre abc' que du Tableau II relatif au trièdre 1, 2, 3.

Dans les tenseurs d'intensité ci-dessous, nous avons reporté les intensités calculées en confondant le trièdre XYZ successivement avec les deux trièdres abc' et 1, 2, 3. Dans chaque case le nombre du haut se rapporte au trièdre abc', celui du bas au trièdre 1, 2, 3 (9).

Les intensités données par l'expérience doivent être comprises entre ces valeurs limites. Les intensités expérimentales évaluées qualitativement sur les clichés et exprimées par les lettres F (forte), m (moyenne), f (faible), o (nulle) ont été reportées dans le même cadre (10).

Les termes expérimentaux ont été obtenus de la manière suivante : on a donné successivement au cristal les six orientations différentes possibles par rapport au trièdre fixe XYZ :

X......	3	1	1	3	2	2
Y......	1	3	2	2	1	3
Z.......	2	2	3	1	3	1

Pour chacune de ces six orientations, le vecteur électrique de la lumière excitatrice a été dirigé d'abord parallèlement à l'axe OZ (E_z), ensuite parallèlement à l'axe OY (E_y). Les 12 cas correspondants sont numérotés de 1 à 12 dans la première colonne de la planche I. Enfin, le biréfringent placé

(7) Il aurait été préférable d'étudier un parallélépipède taillé suivant les arêtes 1, 2, 3 de l'ellipsoïde des indices, mais nous ne disposions pas d'un bel échantillon de ce genre.

(8) Une bilame demi-onde placée devant la fente rend les deux vibrations issues du wollaston toutes deux normales aux arêtes des prismes du spectrographe. Dans ces conditions, les coefficients de transmission sont égaux et optima pour ces deux vibrations.

(9) Chaque terme est à multiplier : pour le tenseur (U), par $(g' - g'')^2$, pour le tenseur (V), par $(g - g'')^2$ et pour le tenseur (W), par $(g - g')^2$.

(10) Les deux tableaux complémentaires relatifs aux pivotements autour d'un même axe U par exemple, sont reportés dans le même cadre; pour chacune des vibrations U_S et U_A, on ne prend évidemment que les termes non nuls des tenseurs correspondants (U_S) et (U_A).

sur le faisceau diffusé fournit, pour chacun de ces cas, deux spectres : spectre i, dû à la vibration diffusée parallèle à OX, spectre I dû à la vibration diffusée parallèle à OZ. Chacun de ces 24 spectres correspond à un terme déterminé $(A_{\alpha\beta})^2$ des tenseurs d'intensité. Deux colonnes de la planche I indiquent : l'une la notation du terme correspondant à chaque spectre, l'autre son caractère de symétrie (s, symétrique; a, antisymétrique). Dans les deux colonnes suivantes on donne une représentation schématique des spectres permettant de confronter les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux : l'épaisseur des traits matérialise l'intensité des raies correspondantes. Les points d'interrogation correspondent à des raies non décelables à cause d'un fond continu qui les recouvre. Certains termes faibles [$(A_{13})^2$ de (W) et de (U)] ne paraissent pas toujours sur les clichés, le temps de pose ayant été sans doute insuffisant. Mais, dans l'ensemble, l'accord est frappant lorsqu'on adopte l'attribution suivante pour les six raies voisines de la raie excitatrice du spectre de diffusion du naphtalène-cristal [6] :

$$\underset{W_A}{46\ \text{cm}^{-1}},\quad \underset{W_S}{54\ \text{cm}^{-1}},\quad \underset{V_A}{74\ \text{cm}^{-1}},\quad \underset{V_S}{76\ \text{cm}^{-1}},$$

$$\underset{U_S}{109\ \text{cm}^{-1}},\quad \underset{U_A}{127\ \text{cm}^{-1}}.$$

Le doublet 46-54 cm^{-1} *correspond donc aux pivotements cohérents des molécules autour de la normale* W *au plan moléculaire, le doublet étroit* 74-76 cm^{-1} *aux pivotements autour du petit axe* V, *et enfin le doublet* 109-127 cm^{-1} *aux pivotements autour du grand axe* U *des molécules.*

TENSEURS D'INTENSITÉ.

	(U).			(V).			(W).		
	E_1.	E_2.	E_3.	E_1.	E_2.	E_3.	E_1.	E_2.	E_3.
$(M_1)^2$.	F 0,30 0,57	m 0,36 0,37	f 0,16 0,04	f 0,52 0.03	f 0 0,02	F 0,36 0,76	o 0,07 0,01	m 0,20 0,03	f 0,02 0,15
$(M_2)^2$.	m 0,36 0,37	F 0,57 0,57	o 0,02 0,01	f 0 0,02	f 0,04 0.04	m 0,20 0,17	m 0,20 0,03	m 0,15 0,15	F 0.48 0,64
$(M_3)^2$.	f 0,16 0,04	o 0,02 0,01	o 0,05 0	F 0,036 0,76	m 0,20 0,17	m 0,32 0	f 0,02 0,15	F 0,48 0,64	m 0,39 0,20

L'ordre des fréquences est conforme à celui des moments d'inertie (calculés en négligeant la masse des atomes d'hydrogène) :

$$I_U = 2{,}2.10^{-38}\ \text{g.cm}^2,$$
$$I_V = 6{,}0.10^{-38}\ \text{g.cm}^2,$$
$$I_W = 8{,}4.10^{-38}\ \text{g.cm}^2.$$

On vérifie facilement que les raies symétriques (54, 76 et 109 cm^{-1}) et les raies antisymétriques (45, 74 et 127 cm^{-1}) n'apparaissent jamais les unes et les autres dans un même spectre. On peut remarquer que les 24 spectres obtenus se ramènent à six types différents qui correspondent aux six termes différents des tenseurs d'intensité :

$$(A_{11})^2 = I_7 = I_{11},$$
$$(A_{22})^2 = I_1 = I_3,$$
$$(A_{33})^2 = I_5 = I_9,$$
$$(A_{12})^2 = I_2 = i_3 = i_6 = I_8 = i_{10} = i_{11},$$
$$(A_{23})^2 = i_1 = I_4 = I_6 = i_8 = i_9 = i_{12},$$
$$(A_{13})^2 = i_2 = i_4 = i_5 = i_7 = I_{10} = I_{12}.$$

L'examen des clichés montre la similitude des spectres d'un même groupe. Nous avons reproduit (*pl.* II) les meilleurs spectres de chaque type obtenus avec une dispersion plus grande. Nous ajoutons également les spectres obtenus en lumière incidente naturelle lorsque l'axe binaire du cristal est parallèle au faisceau incident OX : cas (9 + 10) et (11 + 12). Le passage d'un de ces cas à l'autre correspond à la rotation du cristal autour de l'axe binaire. Pendant cette opération, le spectre i contenant les raies antisymétriques reste inchangé [$i = (A_{12})^2 + (A_{23})^2$], tandis que le spectre I contenant les raies symétriques se modifie [3],

$$I_{(9+10)} = (A_{13})^2 + (A_{33})^2 \quad \text{et} \quad I_{(11+12)} = (A_{11})^2 + (A_{13})^2.$$

L'intensité relative des raies (le doublet 74-76 cm^{-1} est le plus intense) montre que la réfractivité moyenne de la molécule est dirigée suivant son petit axe V. L'étude quantitative des intensités relatives des différentes raies permettra la comparaison des différences de réfractivité $g - g'$, $g' - g''$ et $g - g''$ de la molécule de naphtalène. C'est ainsi, par exemple, que dans le spectre i du cliché (11 + 12) dû au terme $(A_{12})^2 + (A_{23})^2$ les intensités des trois raies correspondent à 0,67 $(g - g')^2$ pour $W_A = 45$ cm^{-1}, 0,20 $(g - g'')^2$ pour $V_A = 74$ cm^{-1} et 0,38 $(g' - g'')^2$ pour $U_A = 127$ cm^{-1}. Le simple examen qualitatif

PLANCHE I — Confrontation des prévisions théoriques et des résultats expérimentaux.

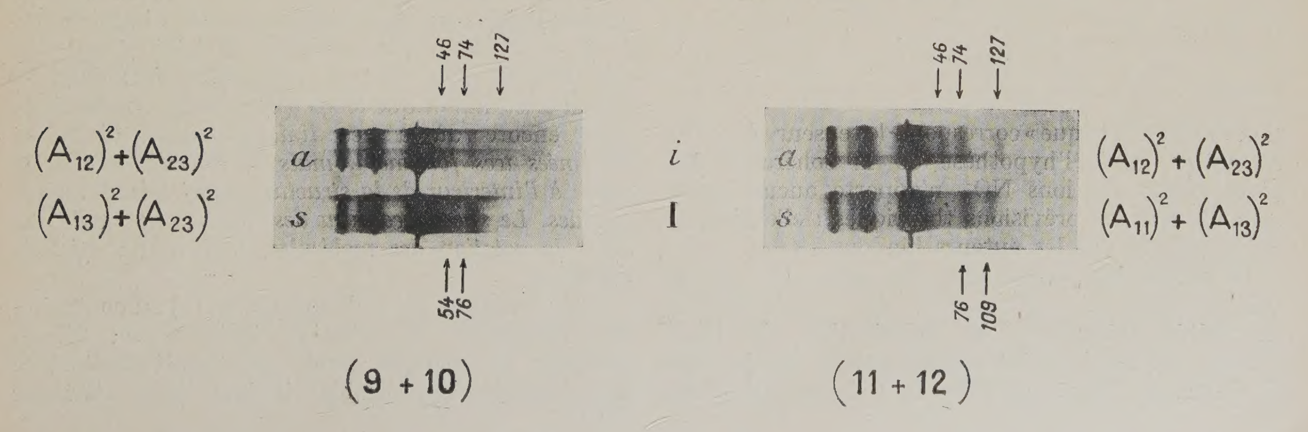
N°	Orientation du cristal	Orientation de $\vec{E}$	Notation du spectre	Symétrie du terme	Termes théoriques W (a s) V (a s) U (s a)	Résultats expérimentaux W (46 | 54) V (74 | 76) U (109 | 127)	Clichés
1	$x\ y\ z$ / 3 1 2	$E_x = E_2$	$i_x = (A_{32})^2$	a		?	
			$I_x = (A_{22})^2$	s			
2	z, x, y	$E_y = E_1$	$i = (A_{31})^2$	s			
			$I = (A_{21})^2$	a			
3	1 3 2	$E_x = E_2$	$i = (A_{12})^2$	a			
			$I = (A_{22})^2$	s			
4	2, 1, 3	$E_y = E_3$	$i = (A_{13})^2$	s		?	
			$I = (A_{23})^2$	a			
5	1 2 3	$E_x = E_3$	$i = (A_{13})^2$	s			
			$I = (A_{33})^2$	s			
6		$E_y = E_2$	$i = (A_{12})^2$	a			
			$I = (A_{32})^2$	a			
7	3 2 1	$E_x = E_1$	$i = (A_{31})^2$	s			
			$I = (A_{11})^2$	s			
8		$E_y = E_2$	$i = (A_{32})^2$	a			
			$I = (A_{12})^2$	a			
9	2 1 3	$E_x = E_3$	$i = (A_{23})^2$	a			
			$I = (A_{33})^2$	s			
10		$E_y = E_1$	$i = (A_{21})^2$	a			
			$I = (A_{31})^2$	s			
11	2 3 1	$E_x = E_1$	$i = (A_{21})^2$	a			
			$I = (A_{11})^2$	s			
12		$E_y = E_3$	$i = (A_{23})^2$	a			
			$I = (A_{13})^2$	s		?	

PLANCHE II

Reproduction de quelques spectres avec grande dispersion

Terme du tenseur		Raies	Clichés
$(A_{11})^2$	*s*	76, 109	I_7
$(A_{22})^2$	*s*	54, 76, 109	I_3
$(A_{33})^2$	*s*	54, 76	I_9
$(A_{12})^2$	*a*	46, 74, 127	i_6
$(A_{23})^2$	*a*	46, 74	I_6
$(A_{13})^2$	*s*	76, 109	i_7

Excitation en lumière naturelle



des clichés montre déjà que les différences $(g - g')$ et $(g' - g'')$ sont du même ordre de grandeur. L'étude photométrique nous a donné les résultats suivants :

$$(g - g') : (g' - g'') : (g - g'') = 1 : 1,3 : 2,3.$$

4. **Application à la calcite.** — Nous avons rappelé que Raman et Negundaki ont vérifié leur théorie des pivotements sur les raies « externes » d'un cristal de nitrate de sodium. La maille renferme deux ions plans NO_3^-, normaux à l'axe ternaire. Prenons cet axe du cristal à la fois pour l'axe W de l'ion NO_3^- et pour l'axe 2 du trièdre attaché au cristal, chaque ion et le cristal dans son ensemble possédant au point de vue des réfractivités la symétrie de révolution autour de cet axe $(g = g')$. Si les pivotements des deux molécules se font autour de plusieurs axes situés dans leur plan équatorial et sont *incohérents*, on obtient le tenseur $(U + V)$ ci-dessous où tous les termes non nuls sont égaux :

$(U+V)$...	E_1.	E_2.	E_3.
M_1		★	•
M_2	★	•	★
M_3		★	•

Si, au contraire, ces pivotements sont *cohérents* et se couplent autour d'axes *parallèles*, à la vibration « symétrique » correspond un tenseur nul, à la vibra-

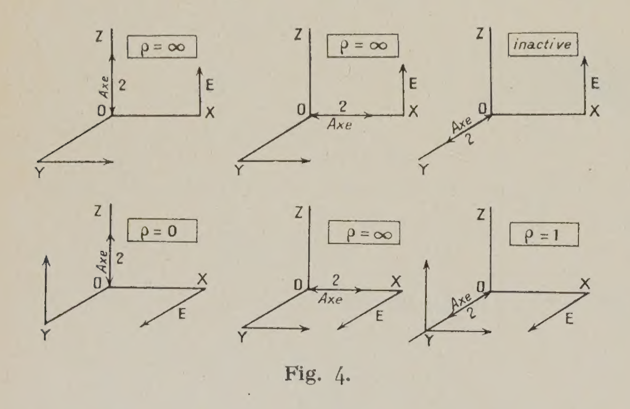


Fig. 4.

tion « antisymétrique » correspond le tenseur $(U + V)$ en entier. Ainsi l'hypothèse de la cohérence des pivotements des ions NO_3^- n'apporte aucun changement dans les prévisions théoriques : elle n'a pas été envisagée par les auteurs hindous.

De même les pivotements des ions CO_3^{--} de la calcite donnent naissance à des raies Raman de faible fréquence; la polarisation de l'une d'elles, 283 cm^{-1}, a été soigneusement étudiée par J. Cabannes [8] et par Mlle D. Osborne [9]. Nous avons reporté sur la figure 4 les résultats théoriques déduits du tenseur $(U + V)$ dans les six cas expérimentaux possibles suivant les orientations relatives du cristal, de la vibration incidente et du rayon diffusé. *Les valeurs calculées du facteur de dépolarisation* ρ *sont en excellent accord avec les résultats des mesures de M*^{lle} *D. Osborne.*

L'hypothèse des pivotements incohérents ne conduit qu'à *une* fréquence de pivotement. Or, dans la calcite, comme dans le nitrate de sodium, on observe deux raies Raman de faible fréquence et de forte intensité : 156 et 283 cm^{-1} pour la calcite, 98 et 185 cm^{-1} pour le nitrate de sodium. D'après Mlle D. Osborne, la raie 156 cm^{-1} présente sensiblement les mêmes caractères de polarisation que la raie 283 cm^{-1}. On est donc amené à attribuer cette fréquence à une vibration de la maille dont le tenseur a la même forme que $(U + V)$, par exemple à des pivotements *cohérents* des deux ions autour d'axes de leur plan équatorial non plus parallèles, mais *rectangulaires*. On peut aussi songer à des pivotements cohérents autour d'axes inclinés à 120°, à cause de la symétrie ternaire du cristal. Cette hypothèse conduit à des tenseurs de même forme, mais *a priori* on doit prévoir alors deux fréquences supplémentaires suivant le mode de couplage des pivotements; il ne paraît pas qu'un tel dédoublement ait été observé jusqu'ici sur l'une des deux fréquences « externes » des ions CO_3^{--} ou NO_3^-.

5. **Le pivotement des molécules dans les cristaux et l'origine de l'effet Cabannes-Daure dans les liquides.** — On sait que dans le spectre de la diffusion moléculaire de la lumière par un liquide, la raie fondamentale est entourée d'un fond continu dépolarisé dont l'origine a été attribuée à la rotation des molécules (effet Cabannes-Daure). On explique ainsi son état de polarisation, la répartition des intensités avec la différence de fréquences, la variation de l'intensité globale avec l'anisotropie moléculaire et avec l'indice du liquide [1].

Cependant, Gross et Vuks [7], après leur découverte des raies Raman de faible fréquence de certains cristaux organiques (naphtalène, para-dibromobenzène, etc.) ont remarqué que ces composés donnent à l'état liquide un effet Cabannes-Daure important : ils en ont conclu que ces raies de faible fréquence caractérisent des *liaisons intermoléculaires* dans le réseau cristallin et que le spectre continu des liquides était encore dû à ces *liaisons intermoléculaires déformées très fortement, mais se conservant tout de même à l'intérieur de la structure quasi cristalline des liquides. Le spectre continu des liquides ne serait pas dû à la rotation des molécules, mais à un effet de vibration.*

Pour Sirkar et ses collaborateurs [10] au contraire, des fréquences d'oscillation linéaires du réseau cristallin ne peuvent avoir qu'exceptionnellement une intensité appréciable; il faut donc attribuer

ces radiations à des *oscillations intermoléculaires dans des groupes fortement polymérisés*. Ces groupes disparaissent à la fusion et l'effet Cabannes-Daure est dû en majeure partie à la rotation des molécules dans le liquide. Cette hypothèse de Sirkar a pour origine la forte intensité des raies de faible fréquence, comparée à l'intensité des raies Raman internes. D'après notre interprétation, c'est aux forces d'orientation des molécules à l'intérieur du cristal, forces qui admettent les éléments de symétrie de la maille, qu'est due la cohérence des pivotements. Il faut remplacer l'hypothèse des *groupements fortement polymérisés* par l'idée des domaines élémentaires de cohérence dont l'étendue reste encore à préciser.

Pour Bhagavantam et ses collaborateurs [11], comme pour Venkateswaran [12] les oscillations des molécules du cristal persistent dans le liquide à structure quasi cristalline, mais cessent d'être quantifiées; elles donnent un fond continu. Cependant, pour lier l'intensité de ce fond à l'anisotropie moléculaire, il faut supposer, qu'au cours de ces mouvements, l'orientation des molécules varie : ils envisagent donc des oscillations des molécules autour d'orientations moyennes *imposées par le cristal* ou, à son défaut, *imposées par la structure quasi cristalline dans le liquide*.

Nos mesures montrent nettement que dans un cristal organique, mou, à point de fusion bas comme le naphtalène, les pivotements cohérents des molécules se font *autour de leurs axes principaux d'inertie* pour donner naissance aux raies de faible fréquence découvertes par Gross et Vuks. Lorsque la température s'élève, l'amplitude de ces pivotements augmente et à la fusion, avec la disparition du réseau, ces pivotements se transforment en *rotations*.

En effet, à la fusion, les forces d'orientation du réseau cristallin disparaissent et avec elles les forces de couplage des pivotements. Or, la forte intensité de la diffusion de fréquence modifiée, due aux fluctuations d'orientation des molécules, et qu'on retrouve dans l'effet Cabannes-Daure des liquides, ne peut s'expliquer que par la *rotation* complète des molécules : des pivotements incohérents n'ajouteraient à la diffusion Rayleigh non changée de longueur d'onde, qu'un faible fond continu [1].

L'intensité de l'effet de pivotement dans les cristaux comme celle de l'effet de rotation dans les liquides sont liées aux fluctuations d'orientation, donc à l'anisotropie optique des molécules diffusantes. Ces deux effets doivent donc être tous les deux particulièrement intenses avec les composés aromatiques dont l'anisotropie optique très élevée se révèle également par une biréfringence remarquable de leurs cristaux. L'existence de radiations de faible fréquence dans le spectre Raman des cristaux organiques n'apporte donc aucun argument en faveur de la persistance à l'état liquide d'une structure quasi cristalline, contrairement aux conclusions de Gross et Vuks, et, à leur suite, de certains auteurs hindous.

Nous sommes reconnaissants à M. J. Cabannes, Professeur à la Sorbonne, de l'intérêt qu'il nous a témoigné pendant ces recherches. Nous remercions notre collègue, M. Brus, Directeur de l'Institut du Pin, qui a mis à notre disposition une partie du matériel spectrographique de son laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] A. Rousset, *Thèses*, Paris, 1935; *Annales de Physique*, 1936, 5, p. 60.
[2] C. V. Raman et T. M. K. Negundaki, *Nature*, 1939, 143, p. 679.
[3] J. Cabannes, *Comptes rendus*, 1940, 211, p. 625.
[4] J. M. Robertson, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 1933, 142, p. 674.
[5] H. Benel, *Thèses*, Bordeaux, 1940, p. 7 et planche I.
[6] A. Kastler et A. Rousset, *Comptes rendus*, 1941, 212, p. 645.
[7] E. Gross et M. Vuks, *Nature*, 1935, 135, p. 100, 431 et 998; *Journ. de Phys.*, 1935, 6, p. 457 et 1936, 7, p. 113.
[8] J. Cabannes, *Comptes rendus*, 1929, 188, p. 1041; *Transactions of the Faraday Society*, septembre 1929, p. 823.
[9] D. Osborne, *Thèse d'Université*, Montpellier, 1931.
[10] S. C. Sirkar, *Indian Journal of Physics*, 1936, 10, p. 75; S. C. Sirkar et B. S. Mookerjee, *ibid.*, p. 375; S. C. Sirkar et J. Gupta, *ibid.*, p. 473, et 1937, 11, p. 55 et 283; S. C. Sirkar *ibid.*, p. 343; S. C. Sirkar et I. C. Bishui, *ibid.*, 1938, 11, p. 417; S. C. Sirkar et J. Gupta, *ibid.*, 1938, 12, p. 35.
[11] S. Bhagavantam, *Proc. of the Indian Academy of Sciences*, A, 1935, 2, p. 63; S. Bhagavantam et T. Venkatarayudu, *ibid.*, 1939, 9, p. 224.
[12] C. S. Venkateswaran, *Proc. of the Indian Academy of Sciences*, A, 1936, 4, p. 414; *Current Science*, 1938, 8, p. 378.

CALCUL DES FREQUENCES PROPRES DES CHAÎNES ALIPHATIQUES NORMALES; APPLICATION A LA STRUCTURE DES PARAFFINES

Par M. PARODI.

Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne.

Sommaire. — L'auteur étudie les modes de vibration des paraffines en raisonnant sur des modèles mécaniques coudés; il tient compte des conditions aux limites particulières qu'introduit la présence des groupements CH_3 et donne les conditions qui permettent à plusieurs modèles de même structure, mais de longueurs différentes, d'avoir une ou deux fréquences propres communes. Il en déduit un procédé de calcul des paramètres de la chaîne.

L'étude des modes de vibration des paraffines a fait l'objet de nombreux travaux.

A l'origine, Lennard Simons [1] a cherché à déterminer les fréquences propres de vibration longitudinale de ces molécules en les représentant par une suite de masses oscillantes identiques disposées en ligne droite; dans un autre travail nous avons comparé les résultats du calcul aux faits expérimentaux [2]; l'accord est assez satisfaisant malgré l'extrême simplicité du schéma choisi, les molécules envisagées étant, en fait, coudées.

D'un autre côté, le problème a été étudié en faisant choix d'une représentation mécanique coudée donnant une image de la structure plus conforme à la réalité. Bartholomé et Teller [3], puis Bauermeister et Weizel [4] ont conduit le calcul assez loin en supposant, toutefois, toutes les masses vibrantes identiques.

Dans le présent travail, nous reprenons, en premier lieu, les calculs de ces auteurs pour pouvoir en confronter les résultats avec les données expérimentales récentes, puis nous étudions le problème sous une forme plus générale, en tenant compte des conditions aux limites particulières qu'introduit la présence, aux extrémités de la file, de masses différentes des masses intermédiaires.

Nous avons cherché, dans ce cas, les conditions auxquelles doivent satisfaire les paramètres de telles chaînes pour qu'elles possèdent une ou plusieurs fréquences propres communes quelles que soient leurs longueurs.

Ces conditions nous ont permis, en nous appuyant sur les résultats expérimentaux, de calculer, pour les paraffines, la valeur commune des angles de valence terminaux, ainsi que le rapport des constantes caractéristiques des liaisons $CH_3 — CH_2$ et $CH_2 — CH_2$. Le calcul des fréquences propres peut alors être conduit à bonne fin.

1. Modèle coudé, toutes les particules oscillantes étant supposées identiques. — Nous considérons le modèle mécanique suivant : la molécule est représentée par une chaîne régulière plane de n particules identiques, de masse m, disposées de telle façon que les liaisons fassent entre elles un angle $\pi - \theta$; l'étude de ce modèle présente quelque intérêt car il peut, en première approximation, convenir pour les paraffines, les masses des groupes extrêmes (CH_3) étant très voisines de celles des groupes intermédiaires (CH_2).

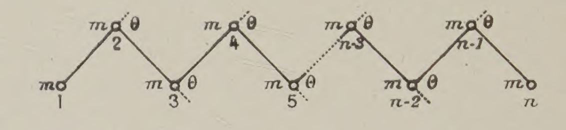


Fig. 1.

En désignant par l_i la variation de longueur de la liaison entre les particules de rang i et $i + 1$, nous écrirons les équations dynamiques du mouvement en considérant l'énergie potentielle du système comme provenant uniquement de la variation de longueur des liaisons négligeant ainsi la contribution, d'ailleurs relativement faible, due à la variation des angles de valence.

Comme l'ont fait Bartholomé et Teller [3], puis Bauermeister et Weizel [4], nous écrirons pour chaque liaison, le mouvement des masses qui les limitent en prenant un axe $x'x$ dirigé suivant la liaison elle-même.

Dans ces conditions, si x_i et x_{i+1} représentent les petits déplacements des particules de rang i et $i + 1$ suivant $x'x$, en désignant par K la constante de

proportionnalité des forces aux variations de longueur des liaisons, nous pourrons écrire :

$$m x_i'' + K(l_{i-1}\cos\theta - l_i) = 0,$$
$$m x_{i+1}'' + K(l_i - l_{i+1}\cos\theta) = 0.$$

En supposant le mouvement harmonique et de pulsation ω, nous aurons

$$-m\omega^2 x_i + K(l_{i-1}\cos\theta - l_i) = 0,$$
$$-m\omega^2 x_{i+1} + K(l_i - l_{i+1}\cos\theta) = 0.$$

En retranchant et en remarquant que $x_{i+1} - x_i = l_i$, il vient

$$-m\omega^2 l_i + K[2 l_i - (l_{i-1} + l_{i+1})\cos\theta] = 0.$$

On voit alors que les grandeurs l_i vérifient le système des $n-1$ équations

$$l_1(2K - m\omega^2) - K l_2\cos\theta = 0,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$-K\cos\theta\, l_{i-1} + l_i(2K - m\omega^2) - K\cos\theta\, l_{i+1} = 0,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$-K\cos\theta\, l_{n-2} + l_{n-1}(2K - m\omega^2) = 0.$$

Faisons le changement de variable $x = -\dfrac{2K - m\omega^2}{K\cos\theta}$, il vient

$$l_1 x + l_2 = 0,$$
$$\ldots\ldots\ldots,$$
$$l_{i-1} + l_i x + l_{i+1} = 0,$$
$$\ldots\ldots\ldots,$$
$$l_{n-2} + l_{n-1} x = 0.$$

La condition de compatibilité de ces $n-1$ équations donne l'équation de degré $n-1$ en x,

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & \ldots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & \ldots & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \ldots & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

Nous avons signalé [5] que les racines de cette équation sont données par la formule générale

$$x_\lambda = 2\cos\frac{\lambda\pi}{n} \qquad [\lambda = 1, 2, \ldots (n-1)].$$

Les fréquences du système des n masses s'écrivent donc

$$\nu = \nu_0\sqrt{1 + \cos\theta\cos\frac{\lambda\pi}{n}},$$

en posant

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2K}{m}},$$

ν_0 étant la fréquence, non nulle, de vibration de deux particules m mises en présence. Nous voyons que les fréquences de vibration de la chaîne sont comprises entre les valeurs

$$\nu_1 = \nu_0\sqrt{1 + \cos\theta},$$
$$\nu_2 = \nu_0\sqrt{1 - \cos\theta}.$$

Ce sont les fréquences limites du filtre « passe-bande » que peut constituer, avec une excitation convenable, le système mécanique envisagé.

Dans le cas des paraffines, nous prendrons

$$\nu_0 = 919\ \text{cm}^{-1},$$

fréquence de vibration du groupement $CH_2 - CH_2$, comme Kirkwood et Bonner [6] l'ont signalé.

L'angle θ, calculé à partir du propane, est de l'ordre de 70° 30'; il vient donc

$$\nu_\lambda = 919\sqrt{1 + 0{,}334\cos\frac{\lambda\pi}{n}} \qquad [\lambda = 1, 2, \ldots (n-1)].$$

Les fréquences-limites sont

$$\nu_1 = 1060\ \text{cm}^{-1}, \qquad \nu_2 = 755\ \text{cm}^{-1}.$$

Le tableau ci-après permet la comparaison des fréquences ainsi calculées avec celles obtenues expérimentalement, tant en effet Raman par Kohlrausch et Köppl [7], qu'en infrarouge par Lecomte [8]. Les résultats du calcul sont en assez bon accord avec les résultats expérimentaux.

2. **Modèle coudé valable pour toutes les chaînes aliphatiques normales.** — Tenons compte maintenant des conditions aux limites nouvelles qu'introduit la présence aux extrémités de la chaîne de groupements assez différents des groupements intermédiaires.

Désignons par M la masse commune des particules extrêmes de la représentation mécanique, par K' la constante de proportionnalité des forces aux variations de longueur des liaisons (1, 2) et $(n-1, n)$, enfin par θ' l'angle de valence relatif aux liaisons $(1, 2) - (2, 3)$ et $(n-2, n-1) - (n-1, n)$.

Avec les mêmes conventions qu'au paragraphe précédent, les équations du mouvement s'écrivent, pour un système à n masses,

$$l_1\left[\frac{K'}{M} + \frac{K'}{m} - \omega^2\right] - \frac{K}{m}\cos\theta'\, l_2 = 0,$$
$$-K' l_1\cos\theta' + l_2(2K - m\omega^2) - K l_3\cos\theta = 0,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$-K l_{i-1}\cos\theta + l_i(2K - m\omega^2) - K l_{i+1}\cos\theta = 0,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$-K l_{n-3}\cos\theta + l_{n-2}(2K - m\omega^2) - K' l_{n-1}\cos\theta' = 0,$$
$$-\frac{K}{m}\cos\theta'\, l_{n-2} + l_{n-1}\left[\frac{K'}{M} + \frac{K'}{m} - \omega^2\right] = 0.$$

FRÉQUENCES (cm^{-1}).
(C, calculées; R, observées en Raman; I. R., observées en Infrarouge.)

Pentane (n)	C......	782					–	870		–		965				1030		–
	R......	–					837	862		898		–				1027		1070
	I. R....	759					–	856		904		974				–		–
Hexane (n)	C......	774				–	840			919		990				1038		–
	R......	–				–	820 865			894		–				1034		1075
	I. R....	754				804	–			888		966				1024		–
Heptane (n)	C......	768				820		882				950		1010		1045		–
	R......	–				836		900				–		–		1046		1073
	I. R....	771				847		879				971		1023		–		1076
Octane	C......	765			792		858	–		919		970		1010		1042		–
	R......	–			810		861	–		889		–		–		1044		1074
	I. R....	759			793		–	884		904		961		–		–		1062
Nonane	C......	761			792	840	–	890		940		990				1045		1055
	R......	–			–	835	869	891		–		–				–		1068
	I. R....	774				835		886		921		1000				–		1068
Décane	C......	759			787	823			910	919	925	990			1032		1050	
	R......	–			–	820			895	–	–	–			–		1076	
	I. R....	769			–	–			895	–	921	1000			–		1068	
Dodécane	C......	758	775			805	840	–	880	919	965	990			1030	1042		1059
	R......	–	–				840	869	892	–	–	–			1030	–		1074
	I. R....	768	–			–		–	889	–	969	–			–	–		1060
Octodécane	C......	756	763	779	793	815	840	865	900	943	970	990	995	1020	1035	1042	1050	1060
	R......									Non fait								
	I. R....	757	–	–	–	–	–	–	882	930	970	–	–	–	–	–	–	1065

Posons, pour la commodité,

$$a = -\frac{K'}{K\cos\theta'}\left[\frac{m}{M} + 1 - \frac{m}{K'}\omega^2\right],$$

$$b = \frac{K'\cos\theta'}{K\cos\theta}$$

et faisons le changement de variable

$$x = -\frac{2K - m\omega^2}{K\cos\theta}.$$

Fig. 2.

Les valeurs de x sont solutions de l'équation de degré $n - 1$.

$$D_{n-1}(x) = \begin{vmatrix} a & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ b & x & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & \dots & 0 & 0 & 0 \\ . & . & . & \dots & . & . & . \\ 0 & . & . & 1\,x\,1 & . & . & 0 \\ . & . & . & \dots & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & \dots & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & x & b \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & a \end{vmatrix} = 0.$$

En posant

$$\Delta_q = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ . & . & . & \dots & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & x \end{vmatrix},$$

ce déterminant étant à q lignes et q colonnes, l'équation $D_{n-1}(x) = 0$ s'écrit

$$a^2\Delta_{n-3} - 2ab\,\Delta_{n-4} + b^2\Delta_{n-5} = 0.$$

D'autre part, les déterminants Δ_q satisfont à la relation de récurrence

$$\Delta_q - x\,\Delta_{q-1} + \Delta_{q-2} = 0,$$

avec

$$\Delta_1 = x, \qquad \Delta_0 = 1.$$

Connaissant m, M, K, K', θ et θ', on peut donc calculer, pour chaque modèle, les fréquences de vibration.

3. Fréquences communes à des chaînes de même nature, mais de longueurs différentes. — L'expérience montre, en absorption infrarouge par exemple, que pour les carbures aliphatiques normaux des séries de bandes se retrouvent dans tous les composés, les fréquences correspondantes étant presque indépendantes du nombre d'atomes de carbone de la chaîne; en représentant ces molécules

par un modèle mécanique analogue à celui envisagé au paragraphe 2, Bartholomé et Teller, puis Barriol [9] ont cherché à expliquer ce phénomène en s'appuyant sur les propriétés du filtre de fréquences que constituerait, selon ces auteurs, l'ensemble des masses identiques m lors de l'absorption d'un rayonnement : aux fréquences de vibration du modèle se trouvant à l'extérieur de la bande passante correspondent des mouvements localisés aux extrémités de la chaîne et, par suite, les fréquences envisagées doivent être pratiquement indépendantes de la longueur de cette dernière.

Étudiant le problème à un autre point de vue, nous nous sommes proposé de déterminer les conditions que doivent satisfaire les paramètres des chaînes coudées pour qu'elles présentent une ou plusieurs fréquences communes, quelles que soient leurs longueurs. Avec le changement de variable

$$x = -\frac{2K - m\omega^2}{K\cos\theta} \qquad \left(\nu = \nu_0\sqrt{1 + \frac{x}{2}\cos\theta}\right)$$

et les notations

$$a = -\frac{K'}{K\cos\theta'}\left[\frac{m}{M} + 1 - \frac{m}{K'}\omega^2\right],$$

$$b = \frac{K'\cos\theta'}{K\cos\theta},$$

pour un système de n masses, nous avons vu que x est solution de l'équation de degré $n - 1$

$$a^2\Delta_{n-3} - 2ab\Delta_{n-4} + b^2\Delta_{n-5} = 0, \tag{1}$$

les déterminants Δ_q étant liés par une relation de récurrence que nous écrirons dans le cas présent

$$\Delta_{n-3} - x\Delta_{n-4} + \Delta_{n-5} = 0. \tag{2}$$

La relation (1) est tout à fait générale, si donc il est possible de déterminer m, M, K, K', Θ, Θ' et x de façon que les coefficients des déterminants dans (1) et (2) soient proportionnels, nous trouverons des racines de (1) auxquelles correspondront des fréquences identiques quel que soit le nombre de particules m placées entre les masses M dans chaque type de chaîne [10].

Ceci conduit aux relations

$$a^2 = p^2, \qquad 2ab = p^2 x, \qquad b^2 = p^2,$$

p étant une constante.

On en déduit les racines communes possibles

$$x = +2, \qquad x = -2,$$

auxquelles correspondent les fréquences

$$\nu_1 = \nu_0\sqrt{1 + \cos\theta}, \qquad \nu_2 = \nu_0\sqrt{1 - \cos\theta}.$$

Les fréquences communes, si elles existent, sont donc égales aux limites (supérieure et inférieure) des fréquences de vibration de l'ensemble des $n - 2$ particules semblables m.

Pour les chaînes aliphatiques normales elles seront, par suite,

$$\nu_1 = 1060 \text{ cm}^{-1}, \qquad \nu_2 = 755 \text{ cm}^{-1}.$$

Cette possibilité conduit aux relations

$$\frac{K'}{K\cos\theta'}\left[\frac{m}{M} + 1 - \frac{m\omega^2}{K'}\right] = \pm\frac{K'\cos\theta'}{K\cos\theta},$$

c'est-à-dire, pour $x = 2$,

$$\frac{K'}{K} = \frac{2(1+\cos\theta)}{\frac{m}{M} + 1 + \frac{\cos^2\theta'}{\cos\theta}} \tag{a_1}$$

ou

$$\frac{K'}{K} = \frac{2(1+\cos\theta)}{\frac{m}{M} + 1 - \frac{\cos^2\theta'}{\cos\theta}}, \tag{a_2}$$

pour $x = -2$,

$$\frac{K'}{K} = \frac{2(1-\cos\theta)}{\frac{m}{M} + 1 + \frac{\cos^2\theta'}{\cos\theta}} \tag{b_1}$$

ou

$$\frac{K'}{K} = \frac{2(1-\cos\theta)}{\frac{m}{M} + 1 - \frac{\cos^2\theta'}{\cos\theta}}. \tag{b_2}$$

Les relations (a) correspondent à la présence de la fréquence commune ν_1, les relations (b) à celle de la fréquence commune ν_2.

Si, de plus, deux des relations (a) et (b) sont satisfaites simultanément, on trouvera les fréquences ν_1 et ν_2 dans toutes les chaînes.

Ce dernier cas conduit à l'unique relation complémentaire

$$\cos\theta' = \sqrt{\frac{m}{M} + 1}\,\cos\theta. \tag{3}$$

4. **Application à la recherche de la structure des paraffines.** — L'examen des résultats expérimentaux consignés plus haut montre que toutes les paraffines indiquées possèdent, entre autres, deux fréquences communes : l'une, active dans l'infrarouge, de valeur moyenne 760 cm^{-1}, l'autre active dans l'effet Raman et dans l'infrarouge, de valeur moyenne 1060 cm^{-1}. Ces valeurs sont sensiblement égales aux fréquences limites ν_1 et ν_2 du système oscillant que constitue l'ensemble des masses m et que nous savons pouvoir être communes à toutes les files dans certaines conditions.

Faisons l'hypothèse que les fréquences observées communes sont les fréquences ν_1 et ν_2.

Avec $\theta = 70°30'$ et $\frac{m}{M} = \frac{14}{15}$, il vient

$$\cos\theta' = 0{,}464, \qquad \theta' = 62°30' \text{ environ.}$$

D'autre part, $\frac{K'}{K}$ se déduit de (a_1), on trouve,

$$\frac{K'}{K} = 1{,}033$$

qui est une valeur acceptable.

Pour vérifier la vraisemblance de ces déterminations, calculons le spectre de vibration de quelques-unes des paraffines envisagées. On a,

$$a = 0{,}7175\,x, \qquad b = 1{,}435$$

et l'équation en x pour un système de n masses s'écrit

$$x^2 \Delta_{n-3} - 4x\Delta_{n-4} + 4\Delta_{n-5} = 0.$$

En tenant compte de la relation de récurrence

$$\Delta_{n-3} - x\Delta_{n-4} + \Delta_{n-5} = 0,$$

cette équation se met sous la forme

$$(x^2 - 4).\Delta_{n-3} = 0.$$

Les racines sont donc $x = \pm 2$ et la suite des valeurs

$$x_\lambda = 2\cos\frac{\lambda\pi}{n-2} \qquad [\lambda = 1, 2, \ldots, (n-3)].$$

Le tableau suivant donne, pour le pentane l'hexane, l'octane et le décane (n), les fréquences calculées et les fréquences observées; son examen montre que notre hypothèse ne conduit pas à des résultats trop éloignés de la réalité.

FRÉQUENCES (cm^{-1}).

Pentane	C.	755			840		–	990	–		1060
	I. R.	759			856		904	974	–		–
	R.	–			837 862		898	–	1027		1070
Hexane	C.	755		820	–		919	–	1010		1060
	I. R.	754		804	–		888	966	1024		–
	R.	–		820	865		894	–	1034		1075
Octane	C.	755	774		840	–	919	990		1038	1060
	I. R.	759	793		–	884	904	961		–	1062
	R.	–	–		810	861	889	–		1044	1074
Décane	C.	755 765		792		858	919	970	1010	1042	1060
	I. R.	769		–		–	895 921	–	1000	–	1068
	R.	–		820		–	895	–	–	–	1076

Nous avons le plaisir de remercier M. le professeur Cotton de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et M. J. Lecomte des conseils précieux qu'il nous a prodigués.

Manuscrit reçu le 8 mai 1941.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Lennard SIMONS, *Societas Scientiarum Fennica, Commentationes physicomathematicæ*, 1936, 8, p. 295.

[2] M. PARODI, *Comptes rendus*, 2 décembre 1940, p. 545.

[3] BARTHOLOMÉ et TELLER, *Zeits. für phys. Chem.*, 5 décembre 1932, p. 366.

[4] BAUERMEISTER et WEIZEL, *Physik. Zeits.*, 1936, 57, p. 169.

[5] M. PARODI, *R. G. E.*, 11-18 mai 1940, 27, p. 358.

[6] KIRKWOOD et BONNER, *Journ. of chem. phys.*, 1939, 7, p. 506

[7] KOHLRAUSCH et KÖPPL, *Zeits. für phys. Chem.*, B, 1934. 26, p. 209.

[8] LECOMTE, *Annales des combustibles liquides*, nov.-déc. 1931, 6, p. 1001, et mesures inédites.

[9] BARRIOL, *Journal de Physique*, mai 1939, 10, p. 215.

[10] M. PARODI et F. RAYMOND, *Comptes rendus*, 31 mars 1941, 212, p. 532.

MESURE DIRECTE DE LA MASSE D'UN MÉSOTON

précédé d'un résumé des preuves expérimentales de l'existence du mésoton.

Par L. LEPRINCE-RINGUET, E. NAGEOTTE, S. GORODETZKY, R. RICHARD-FOY.

Laboratoire de l'École Polytechnique, Paris,
Laboratoire de l'Électroaimant, Bellevue.

Sommaire. — 1° Le mésoton a été observé expérimentalement parmi les particules de grand pouvoir pénétrant du rayonnement cosmique : le début de cet article résume les principaux groupes d'arguments qui militent en faveur de l'existence de cette particule nouvelle, intermédiaire entre l'électron et le proton.

2° Il a été possible à certains physiciens, d'après l'examen de clichés remarquables obtenus à la chambre de Wilson, de donner quelques estimations de la masse de cette particule : la seconde partie de l'article est consacrée aux méthodes et aux hypothèses qui ont permis ces estimations.

3° Une méthode, celle du choc élastique entre un mésoton et un électron au repos permet d'effectuer, non seulement une estimation, mais une véritable mesure, dans laquelle les hypothèses se réduisent à l'applicabilité des lois de la Mécanique classique et de l'Électromagnétisme : cette méthode est étudiée dans la troisième partie de l'article.

4° L'application de cette dernière méthode n'est possible que si le choc se présente dans des circonstances très favorables, permettant, sur le cliché, la mesure également précise des données de la collision. Or, un tel choc est rare et ne se présente qu'exceptionnellement dans d'excellentes conditions d'observation. C'est pour cela qu'aucune mesure de masse n'a été, jusqu'à ce jour, fournie par cette méthode, la meilleure pourtant en théorie. Les auteurs de cet article ont eu la très grande chance d'observer un choc remarquable, et la mesure, faite d'après l'étude de ce choc, de la masse du mésoton, a donné $M_0 = 240\, m_0$, m_0 étant la masse au repos de l'électron; la fin de l'article est consacrée à cette mesure.

I.

Résumé des arguments prouvant l'existence du mésoton dans le rayonnement cosmique.

La nécessité d'introduire, parmi les particules les plus élémentaires que nous connaissions, à savoir l'électron et le proton, une particule nouvelle, dont la masse serait comprise entre celles de l'électron et du proton, a été suggérée par le physicien théoricien Yukawa [1] en 1935. L'objet de ses préoccupations était la constitution du noyau atomique, et l'introduction du mésoton parut nécessaire à ce physicien pour exprimer les interactions entre particules constituantes du noyau. La masse du mésoton ainsi imaginé était d'ailleurs associée par une relation simple au rayon du noyau. Mais, sur le plan expérimental, ce mésoton n'a pas encore été reconnu dans le domaine de l'étude des noyaux atomiques. Peut-être certaines réactions nucléaires pourront-elles en libérer, mais on n'en sait encore rien.

En revanche, l'étude du rayonnement cosmique a montré, *d'un point de vue purement expérimental*, que certains groupes de particules chargées électriquement, faisant partie de ce rayonnement, ne pouvaient être formés ni d'électrons, ni de protons ni de particules de charge ou de masse supérieures à celles du proton. C'est ainsi que, peu à peu, en précisant davantage les phénomènes, on est arrivé à l'évidence expérimentale qu'il existait une particule intermédiaire entre électron et proton, douée de propriétés d'absorption très différentes de celles connues pour ces deux constituants. C'est une découverte qui s'est faite lentement, les arguments expérimentaux en faveur de ce mésoton devenant chaque année plus solides. L'on a pu même, sur quelques clichés de rayons cosmiques particulièrement favorables, donner une estimation de la masse (ou plutôt du rapport de la masse à la charge) de cette nouvelle particule. Ces estimations ont permis d'affirmer qu'il s'agissait d'un corpuscule chargé électriquement, dont la charge électrique est de l'ordre de celle de l'électron, et dont le $\frac{m_0}{e}$ est compris entre 100 et 300 fois le $\frac{m_0}{e}$ de l'électron au repos. Ces estimations ont, il est vrai, pour bases, des calculs et des hypothèses au sujet desquelles un doute reste parfois possible; pourtant l'évaluation donnée par Neddermeyer et Anderson [2], à la suite de l'examen de leur remarquable cliché, et celles données par quelques autres auteurs, peuvent

presque être considérées comme constituant de véritables mesures.

Enfin, nous avons pu, grâce à une très grande chance, effectuer une mesure de $\frac{m_0}{e}$ par une méthode différente de celles utilisées jusqu'à présent, et qui paraît, du point de vue des hypothèses faites, donner moins de prise aux critiques: c'est la méthode du choc élastique, dans laquelle la connaissance des éléments d'un choc entre un mésoton de grande énergie et un électron au repos permet de connaître la masse du mésoton, en utilisant seulement les relations de la Mécanique classique et l'action d'un champ magnétique sur une particule en mouvement. La mesure que nous avons faite permet d'avoir l'indication de la masse $\left(\frac{m_0}{e}\right)$ du mésoton à mieux que 10 pour 100 près.

Nous allons développer ces différentes indications dans la suite de cet article et commencer par un schéma très résumé des preuves expérimentales successives de l'existence du mésoton dans le rayonnement cosmique.

Les deux groupes de preuves en faveur du mésoton. — Les arguments en faveur de l'existence du mésoton peuvent se grouper en deux catégories :

a. Il y a tout d'abord l'ensemble des travaux effectués sur la partie la plus pénétrante du rayonnement cosmique : le classement des particules de grande énergie d'après leurs propriétés, notamment d'après les propriétés de freinage dans la matière en fonction de l'écran traversé et en fonction de l'énergie du rayonnement incident, a montré que, dans leur ensemble, ces particules ne pouvaient être considérées ni comme des protons, ni comme des électrons, mais comme des particules intermédiaires. Il s'agit là d'études, en général statistiques, sur les propriétés de toute une catégorie de rayons, doués d'énergies considérables de l'ordre de 10^9 électron-volts.

b. Parallèlement à ces résultats, certains physiciens, en très petit nombre, observèrent dans des chambres à détente, des trajectoires de corpuscules ionisants présentant un aspect particulier : il s'agissait de quelques trajectoires, observées par chance, dans la longue série des observations faites à la chambre de Wilson, et sur lesquelles des mesures permettant une estimation de la masse pouvaient être effectuées. Ces rayons ne possédaient qu'une énergie faible, de quelques millions d'électron-volts en général, et c'est en effet dans la partie terminale du parcours des rayons qu'il est possible de différencier la nature du corpuscule. Le nombre des clichés favorables ainsi publiés par les divers physiciens ne dépasse guère une dizaine, mais une indication valable est donnée par chacun d'eux.

Nous allons examiner successivement ces deux groupes de preuves.

Observations sur la partie pénétrante du rayonnement cosmique. — Depuis une dizaine d'années, l'on a cherché à différencier les particules du rayonnement cosmique par l'étude de leurs propriétés à la traversée de la matière, cette dernière étant constituée soit par l'atmosphère, soit par des écrans (Al, Pb, etc.) placés sur le passage des rayons. Les premières expériences ont montré l'existence de deux groupes principaux de corpuscules, le groupe mou et le groupe dur.

Les propriétés de ces groupes ont été mises en évidence par un grand nombre de physiciens (Bothe et Kolhörster, Rossi, Auger et collaborateurs, Ehrenfest, Leprince-Ringuet et Crussard, Blackett, Anderson et Neddermeyer, Street et Stevenson, Ehmert, etc.).

On peut les résumer, pour ce qui nous intéresse ici, de la façon suivante :

Groupe mou. — Le groupe mou est constitué de particules des deux signes; leur spectre d'énergie s'étend au niveau du sol jusqu'à plusieurs milliards d'électron-volts. Leur pouvoir de pénétration varie à peu près selon Z^2 (Z numéro atomique de l'élément), il ne dépasse pas quelques centimètres dans le plomb. Ce groupe ne constitue, au niveau de la mer, que le quart du rayonnement corpusculaire reçu; mais il augmente beaucoup plus vite que le groupe dur lorsqu'on s'élève au-dessus du niveau de la mer, et finit par être prédominant. Les particules de ce groupe sont freinées par la matière selon un double processus : d'une part elles produisent une ionisation quasi continue et régulière, d'autre part, elles sont freinées au voisinage des noyaux atomiques en émettant un rayonnement de photons capable, à son tour, de produire des secondaires par effet Compton ou par création de paires de particules des deux signes. Cet effet de freinage nucléaire est prédominant, surtout dans les éléments lourds; c'est lui qui donne l'absorption en Z^2, c'est lui qui est à la base du phénomène des gerbes : il augmente avec l'énergie du rayon et c'est la raison pour laquelle le pouvoir de pénétration de ce groupe est faible, même pour ceux des rayons qui possèdent une énergie de plusieurs milliards d'électron-volts.

Les particules constituant ce groupe sont considérées comme étant des électrons; on est certain de cela jusqu'aux énergies de quelques 10^8 électron-volts; on a de bonnes raisons de le penser pour les particules excédant cette énergie; les théories de Bethe, Heitler, Bhabha et autres, prévoient pour les électrons une interaction avec la matière qui s'accorde assez bien avec les résultats expérimentaux.

Groupe dur. — Les particules du groupe dur sont caractérisées par des propriétés nettement diffé-

rentes : elles sont freinées par la matière proportionnellement au Z de l'élément traversé; la perte d'énergie semble se faire presque exclusivement par ionisation courante, le freinage nucléaire intervenant de façon insignifiante. Cette perte d'énergie par unité de longueur de la matière traversée étant, sauf pour les rayons très mous, à peu près indépendante de l'énergie (elle ne dépend, toutes choses égales d'ailleurs, que de la vitesse), il en résulte que les rayons auront un parcours proportionnel à leur énergie, ce qui est, en gros, vérifié. La perte d'énergie est, dans le plomb, de 16.10^6 eV par centimètre [3]; les rayons de plusieurs milliards d'électron-volts ont un parcours de l'ordre du mètre de plomb.

Les particules de ce groupe sont, en proportion égale, chargées positivement et négativement; la charge étant de l'ordre de grandeur de celle de l'électron, on la considère en général comme égale à celle de l'électron. Il apparaît que ces particules, dont le spectre d'énergie s'étend jusqu'à plus de 20 milliards d'électron-volts [4], [5] et probablement bien au delà [6], sont formées dans l'atmosphère, sans doute par matérialisation de rayonnements non ionisants (photons).

Ces rayonnements durs sont peu gerbigènes; ils produisent beaucoup moins de phénomènes secondaires que les rayonnements du groupe mou.

C'est parmi les particules de 3.10^8 eV de ce groupe que l'un de nous et J. Crussard [5] ont pu, en 1937, reconnaître l'existence de corpuscules perdant beaucoup moins d'énergie que ce que l'on pouvait attendre de la part d'électrons, d'après les résultats expérimentaux obtenus par Anderson et Neddermeyer sur les électrons de gerbes, et produisant une ionisation spécifique très inférieure à celle produite par les protons de même énergie (ou plutôt de même moment cinétique).

Ces particules ne pouvaient non plus être des protons; d'ailleurs on ne connaît pas de protons négatifs. Pour ce qui est de leur assimilation possible à des électrons, l'idée a été soutenue [7] que des électrons pourraient, pour des énergies supérieures à 200.10^6eV, voir leurs propriétés brusquement modifiées, cette tentative étant faite pour permettre d'expliquer l'existence du groupe dur par des électrons, afin de ne pas faire intervenir de particules nouvelles. Ainsi, les rayons d'énergie inférieure à cette énergie critique seraient des électrons jouissant des propriétés classiques rappelées ci-dessus; les rayons d'énergie supérieure seraient aussi des électrons, dont les propriétés, pour ces domaines d'énergies très élevées, ne suivraient plus les lois ou relations connues, et qui constitueraient le groupe dur, dont l'énergie est, en moyenne, plus élevée. Une longue discussion a suivi, qui a obligé à admettre l'existence, à énergie égale, de particules ayant des propriétés fort différentes : les unes étant, à coup sûr, des électrons, les autres des mésotons

D'ailleurs un élément de discrimination fort important a été fourni par les magnifiques expériences de Bowen, Millikan, Neher [8].

Les observations en haute atmosphère, effectuées par ces auteurs en des régions de latitudes très différentes, ont montré que des rayons corpusculaires d'énergie supérieure à 10 milliards d'électron-volts sont absorbés très vite dans la haute atmosphère. Si l'on attribue à ces particules une nature électronique, on trouve, dans ces expériences, une confirmation, pour ces énergies très élevées, de la validité de la théorie d'absorption des électrons par la matière (Bethe et Heitler, Bhabha, Carlson et Oppenheimer), théorie déjà confirmée, pour les plus petites valeurs de l'énergie, par l'expérimentation (Anderson et Neddermeyer).

Ainsi, il apparaît bien que le comportement des électrons dans leur traversée de la matière est, pour toutes énergies, très différent du comportement des particules de grand pouvoir pénétrant. Cette discrimination, ainsi que l'assurance que le groupe dur n'est pas, en majeure partie, constitué par des protons, est une des justifications de l'existence du mésoton.

II.

Estimation de la masse du mésoton.

Le second groupe d'indications relatives au mésoton contient, comme nous l'avons dit, un petit nombre de clichés, obtenus à la chambre de Wilson, clichés sur lesquels on observe des particules de faible énergie (proches de la fin de leur parcours); en associant la mesure des courbures de trajectoires dans le champ magnétique à celle de leur ionisation, ou à celle de leur parcours, ou à celle de leur variation de courbure après traversée d'un écran mince, on peut obtenir, pour chaque cas examiné, une estimation de la masse. Le premier cliché ainsi observé fut celui de Kunze [9] : la trajectoire produisait une ionisation trop intense pour être due à un électron, et l'observation du parcours et de la courbure fournissait pour la masse une limite supérieure de $300\,m_0$ (m_0, masse au repos de l'électron). Dans un cliché célèbre de Neddermeyer et Anderson [2] une perte d'énergie à la traversée d'un écran mince est suivie de la fin du parcours de la trajectoire dans le gaz de la chambre, et cette heureuse coïncidence a permis une double évaluation de la masse par la même particule.

Un des caractères des estimations de masse effectuées par ces méthodes est qu'il est fait appel à des hypothèses au sujet desquelles un certain doute reste en général possible : soit parce que ces hypothèses ont été l'objet de vérifications directes seulement dans des domaines éloignés du domaine

étudié, soit parce qu'elles ont une valeur statistique alors que l'estimation se fait sur l'observation d'une seule trajectoire : nous allons procéder tout d'abord à un rapide examen critique de ces méthodes.

Estimation de la masse par perte d'énergie à la traversée d'un écran. — La méthode consiste en la mesure de la courbure de la trajectoire avant et après traversée d'un écran. Pour en déduire la masse de la particule, il faut faire tout d'abord une hypothèse sur le mode d'absorption de l'écran : on suppose que la perte d'énergie s'effectue seulement par ionisation et qu'il n'y a, en particulier, aucune perte d'énergie par freinage au voisinage des noyaux avec émission d'un rayonnement électromagnétique. Cette hypothèse faite, on utilise une des formules théoriques reliant la perte d'énergie à la vitesse et à la charge.

Pour ce qui est de l'hypothèse acceptée, il semble bien, à la suite de nombreuses expériences effectuées sur la partie pénétrante du rayonnement cosmique, que l'on se trouve en présence d'une perte d'énergie uniforme, statistiquement parlant et pour des épaisseurs notables d'écrans (à un ou plusieurs centimètres d'or ou de plomb) : l'absence de fluctuations notables dans la perte d'énergie (absence fort difficile d'ailleurs à vérifier) et aussi le fait que l'absorption du groupe pénétrant est faible, et s'effectue à peu près proportionnellement au numéro atomique de l'élément, sont deux arguments très solides en faveur du seul processus de perte d'énergie par ionisation courante.

Si maintenant nous examinons une des formules habituellement adoptées reliant la perte d'énergie à la vitesse et la charge de la particule, cette formule se présente ainsi :

$$-\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}=\frac{4\pi e^4 z^2}{m_0 v^2} NZ\left[\log\left(\frac{2 m_0 c^2}{I}\right)+\log\frac{\beta^2}{1-\beta^2}-\beta^2\right], \quad (1)$$

$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}$ représente la perte d'énergie par unité de longueur, m_0 est la masse de l'électron au repos, z, v, β sont la charge, la vitesse, le $\frac{v}{c}$ de la particule dont on cherche la masse, N et Z le nombre de molécules par unité de volume et le numéro atomique de l'écran traversé.

I est une constante dépendant du gaz, appelée « potentiel moyen d'excitation », et dont la détermination a suscité de nombreuses expériences.

Pour le calcul de la masse au repos M_0 on écrira la formule

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}=f(v, e).$$

Or l'énergie $E=\frac{M_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$, et la mesure de la courbure donne le moment cinétique $\frac{M_0}{\sqrt{1-\beta^2}} c\beta$.

La formule (1) a été vérifiée sur des particules de radioactivité (d'énergie inférieure à 7 millions d'électron-volts) et aussi sur les électrons du rayonnement cosmique, par évaluation des ions *dans le gaz* d'une chambre à détente [11].

Mais aucune vérification satisfaisante n'a pu être faite dans le cas des traversées d'écrans condensés, ni pour des protons, car on ne dispose pas de protons d'énergie suffisante, ni pour des électrons à cause de l'important freinage nucléaire et du caractère accidentel de cet effet : les expériences tentées dans cette direction sont difficiles et ont d'ailleurs fourni des indications parfois assez éloignées des valeurs théoriques [12].

D'autre part, Fermi a montré récemment que, pour une particule chargée traversant la matière en y produisant de l'ionisation, la perte d'énergie est considérablement affectée par le caractère plus ou moins condensé de la matière, à cause de l'altération du champ électrique de la particule par la polarisation électrique du milieu.

Ainsi, une incertitude supplémentaire se présente quand on veut appliquer les formules vérifiées pour la traversée des gaz à la traversée de matériaux beaucoup plus condensés.

Résultats obtenus avec cette méthode. — *a*. Nishina et collaborateurs [13] : une particule de $H\rho = 7{,}4\times 10^5$ gauss-cm traversant 3,5 cm de plomb ($H = 17\,000$ gauss) donne $180<\frac{M_0}{m_0}<260$. Cette valeur a été ramenée à $160<\frac{M_0}{m_0}<200$ à la suite d'un changement de la formule employée [14].

b. J. G. Wilson [15] : une particule de $H\rho = 5{,}5\times 10^5$ gauss-cm ($H = 10\,000$ gauss), traversant 2 cm d'or, donne $150<\frac{M_0}{m_0}<190$.

c. S. H. Neddermeyer et C. D. Anderson [2] : une particule de $H\rho = 1{,}7\times 10^5$ gauss-cm, traversant une faible épaisseur de métal ($H = 7\,900$ gauss) donne $M_0 = 240\, m_0$. Les auteurs signalent que, si la mesure du rayon de courbure est bonne, la connaissance de l'épaisseur traversée est peu précise, mais que ce sont surtout les incertitudes de la formule théorique qui limitent la précision.

Néanmoins, cette évaluation peut être considérée comme une des meilleures, car elle est contrôlée par l'observation de la fin du parcours après la traversée de l'écran.

Estimation de la masse par courbure et fin de parcours. — Un très petit nombre d'expérimentateurs ont eu la chance de photographier une fin de parcours de trajectoire de mésoton, au sein du gaz d'une chambre à détente, en présence d'un champ magnétique : en supposant toujours que l'ionisation intervient seule pour faire perdre l'énergie

de la particule, on montre que le parcours R est relié à la vitesse par la relation

$$R = k M_0 v^n,$$

K étant une constante indépendante de M_0.

L'exposant n varie beaucoup avec la vitesse : il croît depuis 1,4 pour les particules α lentes jusqu'à 3,6 pour les protons rapides, il approche même de 4 pour les très grandes vitesses. Ce coefficient a été déterminé expérimentalement, surtout grâce à l'étude des rayons α des corps radioactifs.

Sur les photographies de mésotons, la courbure donnant directement la quantité du mouvement, la masse peut ainsi se déterminer en connaissant par ailleurs le parcours. Mais les incertitudes sur n limitent la précision; de plus, le parcours n'est pas très bien défini : il existe une dispersion dans les parcours qui est déjà sensible pour les particules α et les protons, et qui est encore plus importante pour les mésotons. Enfin l'épaisseur de la trajectoire en fin de parcours ainsi que de faibles changements de direction possibles ne permettent pas toujours une bonne appréciation de la courbure.

Résultats obtenus avec cette méthode. — Deux clichés seulement fournissent des indications intéressantes : S. H. Neddermeyer et C. D. Anderson [1] : (cliché déjà cité); Nishina et collaborateurs [14] : particule négative sortant d'un écran de plomb; le parcours ramené à l'air à 760 mm et 15° C est compris entre 7,3 et 8,1 cm; le $H\rho = (3,88 \pm 0,08)\,10^4$ gauss/cm. Les auteurs trouvent

$$161 < \frac{M_0}{m_0} < 179.$$

Il faut ajouter à ces deux clichés des résultats obtenus par Maïer-Leibnitz [10] au moyen d'une chambre à détente lente. Les trajectoires de mésotons sont nombreuses, mais les mesures assez imprécises; les meilleures estimations donnent l'ordre de grandeur de $100\, m_0$.

Cette méthode est utilisable sous une autre forme, en comparant la particule m_1, dont on cherche la masse, à un proton m_2 de même vitesse : pour les protons dont le parcours est de quelques centimètres d'air, on connaît bien R_2 en fonction de $H\rho_2$. On écrit, pour des particules de même vitesse,

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{H\rho_1}{H\rho_2}.$$

Le proton ayant même vitesse est tel que

$$\frac{(H\rho)_1}{R_1} = \frac{(H\rho)_2}{R_2},$$

ce qui donne $H\rho_1$ et détermine la masse $m_1 = m_2 \frac{H\rho_1}{H\rho_2}$.

Estimation de la masse par courbure et ionisation spécifique. — Cette méthode repose sur l'évaluation simultanée de la courbure de la trajectoire et de l'ionisation spécifique de la particule dans le gaz de la chambre. Elle est fort difficile à appliquer si l'on veut un peu de précision; elle ne donne, en général, qu'une indication grossière.

En effet, la mesure de l'ionisation s'effectue en dénombrant le nombre des gouttelettes de brouillard sur la trajectoire, et en admettant que chaque ion sert de centre de condensation à une gouttelette. Or, une telle estimation n'est à peu près valable que pour des ions suffisamment écartés l'un de l'autre : l'on est ainsi amené à retarder le moment de la détente par rapport au moment du passage de la particule, afin de laisser à la trajectoire le temps de diffuser. Si l'on ne fait pas cela, on a des trajectoires fines sur lesquelles il est à peu près impossible d'évaluer correctement l'ionisation. Pourtant, Ehrenfest [3] a observé une ionisation élevée sur une trajectoire qui ne pouvait pas être un proton. Mais, même pour les expérimentateurs les plus habitués, l'évaluation de l'ionisation des trajectoires fines est un problème parsemé des plus grosses difficultés.

Si, au contraire, on photographie des trajectoires vieilles d'une fraction de seconde, on peut, avec difficulté d'ailleurs (recombinaison d'ions, etc.) et seulement dans certaines limites, estimer le nombre d'ions par le dénombrement des gouttelettes. C'est ainsi que plusieurs expérimentateurs ont opéré, et que, récemment, Corson et Brode ont pu donner une bonne vérification [11], pour des électrons du rayonnement cosmique, de la formule théorique (1) indiquée plus haut.

Mais alors la difficulté provient de la mesure du rayon de courbure de la trajectoire : on connaît la facilité cruelle avec laquelle se produisent des mouvements de convection dans une chambre de Wilson, et les courbures conservent difficilement leur valeur quand on attend seulement une fraction de seconde. Par ailleurs, en admettant une absence complète de turbulence, la mesure d'un grand rayon de courbure sur une trajectoire épaissie est une opération assez incertaine.

Résultats des estimations faites par cette méthode. — *a.* Street et Stevenson [16] : $95 < \frac{M_0}{m_0} < 165$; la détente est produite une seconde après le passage du rayon, la mesure de l'ionisation est, d'après les auteurs, imprécise à cause de la trop grande densité d'ions.

b. Williams et Pickup [17] ont observé trois clichés intéressants : les évaluations donnent des valeurs s'échelonnant de $130\, m_0$ à $300\, m_0$.

c. Corson et Brode [11] donnent $\frac{M_0}{m_0} = 250$ pour une particule de $H\rho = 1,5.10^5$: la détente se produit 0,5 sec après le passage du rayon : l'esti-

mation de la masse est faite après une étude très intéressante des difficultés expérimentales et théoriques.

Autre méthode d'évaluation de M_0. — Signalons encore que l'on peut obtenir une évaluation de la masse en étudiant le changement de courbure de la trajectoire au sein même du gaz. Mais c'est un problème difficile, compliqué par la possibilité de changements de direction de la particule; de plus, le rayon de courbure ne peut s'obtenir avec grande précision si l'on veut le mesurer sur une portion de faible longueur. Une estimation de Ruhlig et Crane a donné [18] $90 < \frac{M_0}{m_0} < 150$.

III.

Mesures plus directes de la masse du mésoton.

En dehors des estimations de masse dont nous venons de faire un examen critique, il existe deux méthodes plus directes de mesure, qui ne font appel qu'à des principes fondamentaux d'électrodynamique et de mécanique classique : d'une part la méthode de déviation par des champs électrique et magnétique conjugués, comme dans les spectrographes de masse; d'autre part la méthode des collisions élastiques entre la particule incidente et un électron au repos du gaz d'une chambre de Wilson.

Ces deux méthodes sont de véritables méthodes de *mesure*, et non d'estimation, car les hypothèses qui servent de base ainsi que les calculs sont beaucoup plus inattaquables.

Mesure de la masse par spectrographie de masse. — Cette méthode, bien connue, ne peut malheureusement être utilisée facilement pour les particules du rayonnement cosmique à cause des difficultés expérimentales. D'ailleurs, malgré son caractère direct, elle serait peu précise : en effet l'on obtient, par les déviations électrique et magnétique, les valeurs $\frac{Mv^2}{e}$ et $\frac{Mv}{e}$, M étant la masse relativiste et v la vitesse de la particule. Or, à supposer que les mesures se fassent avec une précision de 10 pour 100, l'ordre de grandeur de la précision sur v sera le même. Il en résulte que l'on connaîtra assez bien la valeur de M, masse relativiste, mais la précision disparaît complètement pour l'obtention de la masse au repos M_0, l'erreur relative étant, pour les grandes énergies, de l'ordre de $\frac{\Delta v}{v}\left(\frac{M}{M_0}\right)^2$. Il n'est donc pas intéressant de mesurer v; il est beaucoup plus intéressant de mesurer directement $1 - \frac{v^2}{c^2}$, c'est ce qui fait le très grand intérêt de la mesure de la masse par choc élastique.

Nous allons étudier cette méthode plus en détail.

Mesure de masse par choc élastique. — Dans une chambre à détente, l'on observe parfois le choc d'une particule incidente avec un électron du gaz, primitivement au repos, auquel le rayon incident communique une grande énergie : un champ magnétique courbe les trajectoires.

Le schéma du choc, dans le cas de son utilisation possible pour la mesure de la masse au repos de la particule incidente, se présente comme le montre la figure : PQ est la trajectoire de la particule incidente, ABC celle de l'électron heurté qui s'écarte d'une distance f de PQ. Si l'on désigne par ρ_1 et ρ_3 les rayons de courbure du mésoton et de l'électron heurté, on peut obtenir le rapport $\mu_0 = \frac{M_0}{m_0}$ des masses au repos des deux particules en fonction de ρ_1, ρ_3 et f en écrivant les lois du choc élastique au point A. Sur le schéma ci-contre les trajectoires sont supposées dans un plan perpendiculaire à la direction du champ magnétique. Malheureusement, le phénomène ne se produit que très rarement dans des circonstances favorables.

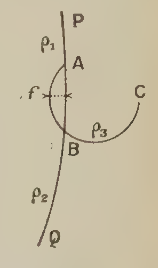


Fig. 1.

Nous allons écrire les formules du choc sous une forme commode, puis nous étudierons les conditions favorables à l'expérimentation; enfin, nous donnerons les résultats obtenus sur un cliché particulièrement heureux.

Formules donnant M_0 en fonction des rayons de courbure. — La formule généralement employée [19] contient les valeurs de $\beta = \frac{v}{c}$ et de $\sqrt{1-\beta^2}$ des deux particules. Elle est pratiquement difficile à bien utiliser dans le cas particulier du rayonnement cosmique, les approximations qu'il est légitime de faire apparaissant mal.

Nous allons établir une formule donnant $\frac{M_0}{m_0} = \mu_0$ en fonction des grandeurs géométriques directement mesurables sur le cliché, à savoir : ρ_1, ρ_3 et f.

Hypothèses : Les deux particules ont même charge électrique (que nous écrivons $e = 1$); les trajectoires sont perpendiculaires à la direction du champ.

La relation fondamentale bien connue de déviation magnétique est

$$Mv = eH\rho. \qquad (2)$$

Le théorème de conservation de la quantité

de mouvement s'écrit, compte tenu de (2) :

$$\boxed{\Sigma \vec{\rho} = 0}, \tag{3}$$

si nous définissons des vecteurs égaux aux rayons de courbure et dirigés selon les vitesses.

Le théorème de la conservation de l'énergie peut s'écrire comme suit :

L'énergie totale d'une particule est

$$Mc^2 = Mv\frac{c}{\beta} = \frac{ecH\rho}{\beta} = \frac{M_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

On en tire

$$\beta = \frac{\rho}{\sqrt{\rho^2 + \rho_{M_0}^2}}$$

en posant

$$\rho_{M_0} = \frac{M_0 c^2}{ecH}. \tag{4}$$

(On voit que ρ_{M_0} est le rayon de courbure d'une trajectoire telle que $\frac{ecH\rho}{M_0 c^2} = 1$; sa vitesse est alors $\beta = \frac{\sqrt{2}}{2}$).

La conservation de l'énergie s'écrit alors

$$\Sigma Mc^2 = \Sigma ecH\sqrt{\rho^2 + \rho_{M_0}^2} = 0.$$

$$\boxed{\Sigma\sqrt{\rho^2 + \rho_{M_0}^2} = 0} \tag{5}$$

en comptant comme positives les énergies avant le choc et négatives les énergies après le choc.

Soient alors ρ_1 et ρ_2 les rayons de courbure, avant et après le choc de la trajectoire de la particule incidente de masse au repos M_0; ρ_3 celui de la particule heurtée, de masse au repos m_0. Nous cherchons la valeur de $\mu_0 = \frac{M_0}{m_0}$.

Écrivons

$$\rho_0 = \frac{m_0 c^2}{ecH}, \qquad \rho_{M_0} = \mu_0 \rho_0$$

et désignons par ρ_4 la longueur $\rho_4 = \sqrt{\rho_3^2 + \rho_0^2}$.

La relation (5) s'écrit

$$\sqrt{\rho_1^2 + \mu_0^2\rho_0^2} - \sqrt{\rho_2^2 + \mu_0^2\rho_0^2} = \sqrt{\rho_3^2 + \rho_0^2} - \rho_0 = \rho_4 - \rho_0,$$

$$\boxed{\mu_0^2 = \frac{(\rho_1+\rho_2+\rho_4-\rho_0)(\rho_1+\rho_2-\rho_4+\rho_0)(\rho_1-\rho_2+\rho_4-\rho_0)(\rho_1-\rho_2-\rho_4+\rho_0)}{4\rho_0^2(\rho_4-\rho_0)^2}}. \tag{6}$$

Cette relation est rigoureuse, mais n'est pas utilisable sous cette forme, dès que $\rho_1 \gg \rho_0$, ce qui est le cas habituel, car le terme le plus petit, à savoir $(\rho_1 - \rho_2 - \rho_4 + \rho_0)$ est très petit et échappe, en général, aux mesures : on peut voir, en effet, par la considération du triangle des ρ [relation (3)], que $\rho_1 - \rho_2 - \rho_3$ et à fortiori $\rho_1 - \rho_2 - \rho_4$ est négatif. Comme $\rho_1 - \rho_2 - \rho_4 + \rho'_0$ est nécessairement positif, il a pour valeur une fraction ε de ρ_0. Comme, par ailleurs, ρ_1 et ρ_2 ne sont pratiquement pas mesurables à ρ_0 près, nous devons modifier la relation (6) et, pour cela, nous introduisons θ, ou mieux, la distance $f = \rho_3(1 - \cos\theta)$ dont la trajectoire du secondaire s'écarte de celle du rayon incident, longueur mesurable alors que $\rho_1 - \rho_2$ ne l'est pas.

Fig. 2.

Le triangle des $\vec{\rho}$ donne

$$\rho_1 - \rho_2 = \rho_3 - f\frac{2\rho_1}{(\rho_1+\rho_2+\rho_3) - 2\rho_3}. \tag{7}$$

Or, $\rho_2 + \rho_3 - \rho_1 = (1+\lambda)\rho_0$ avec $\lambda < 1$, puisque l'on a à la fois $\rho_1 - \rho_2 - \rho_4 + \rho_0 > 0$ et, par définition, $\rho_4 > \rho_3 - \rho_0$. On peut donc écrire

$$\rho_1 - \rho_2 = \rho_3 - f\frac{2\rho_1}{2(\rho_1 - \rho_3) + (1+\lambda)\rho_0}.$$

En remplaçant dans (6) $\rho_1 - \rho_2$ par cette valeur, l'on peut alors calculer *rigoureusement* μ_0.

Approximations. — En pratique, on utilisera l'une des trois équations *approchées* suivantes, selon l'ordre de grandeur relatif de ρ_1, ρ_3, ρ_0 :

$$\mu_0 = \frac{\rho_1}{\rho_0}\sqrt{\frac{2(\rho_1-\rho_3)\left(\rho_0 - f\frac{\rho_1}{\rho_1-\rho_3}\right)}{\rho_1\rho_3}} \tag{8}$$

si $\rho_1 \gg \rho_0$, quel que soit ρ_3;

$$\mu_0 = \frac{\rho_1}{\rho_0}\sqrt{\frac{2(\rho_0 - f)}{\rho_3}} \tag{9}$$

si $\rho_1 \gg \rho_3 \gg \rho_0$;

$$\mu_0 = \frac{\rho_1}{\rho_0(\rho_4 - \rho_0)}\sqrt{(\rho_3+\rho_4-\rho_0-f)(\rho_3-\rho_4+\rho_0-f)} \tag{10}$$

si $\rho_1 \gg \rho_0$ et si ρ_3 est de l'ordre de grandeur de ρ_0.

Conditions favorables pour l'expérimentation. — Une première remarque doit être faite concernant ρ_0 et f : la valeur de f est, en tous cas, inférieure à ρ_0. C'est évident pour l'équation (9); on montre que c'est aussi vrai dans les autres cas.

Si $\rho_0 \ll \rho_3 \ll \rho_1$, le maximum effectif de f est ρ_0 : si l'on trouve une flèche très différente de ρ_0, l'on est sûr de ne pas avoir affaire à un électron incident; la longueur ρ_0 mesure, à très peu près, la flèche due à un électron.

Cette limitation de f détermine les conditions favorables à l'observation : pour déterminer la flèche avec précision, il faut qu'elle soit susceptible de varier dans un domaine assez grand par rapport à l'épaisseur des trajectoires, c'est-à-dire que ρ_0 soit grand devant une fraction de millimètre; pratiquement, on devra avoir $\rho_0 \geq 0{,}5$ cm, c'est-à-dire $H < 3\,400$ gauss, puisque $H = \frac{1700}{\rho_0}$. Mais alors les rayons incidents sont généralement insuffisamment courbés par ce champ, à cause de leur grande

énergie : il faut donc avoir la chance d'observer un rayon qui, à la fois, soit bien courbé et donne une collision avec un électron du gaz.

Ces caractères contradictoires expliquent pourquoi les clichés de choc obtenus jusqu'à présent n'ont pu servir à une détermination précise de μ_0.

Blackett [20] et Wilson [21] ont observé des secondaires dans le gaz, mais le champ de 10 000 gauss donnait $\rho_0 < 0,14$ cm, ne permettant pas une détermination correcte de la masse. Leprince-Ringuet et Crussard [5] ont trouvé, avec $H = 13\,000$ gauss, une flèche de 1,3 mm correspondant au maximum, c'est-à-dire à un électron, mais ils ont seulement pu affirmer que la particule n'était pas un proton.

N. B. — On peut écrire des formules analogues lorsque les trajectoires ne sont pas tout à fait perpendiculaires au champ magnétique : soit $\frac{\pi}{2} - \xi$ et $\frac{\pi}{2} - \zeta$ les angles du primaire et du secondaire avec la direction du champ ; la formule (2) devient $Mv = \frac{eH\rho}{\cos\xi}$; si, donc, nous définissons des vecteurs $\vec{r}$ de longueur $\frac{\rho}{\cos\xi}$ dirigés selon la vitesse, tous les calculs subsistent en remplaçant ρ par r, et f par sa nouvelle valeur. On montre que $\rho_3 - f$ ne varie pas.

Observation d'un cas favorable. — Nous avons eu la grande chance d'obtenir, avec $H = 2\,650$ gauss,

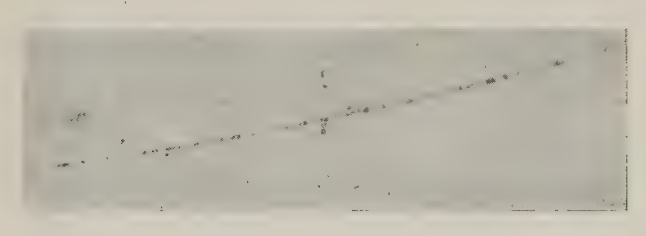


Fig. 3.

un cliché de choc élastique sur lequel tous les éléments du calcul sont mesurables avec précision.

Les données sont

$$115 < \rho_1 < 120 \text{ cm},$$
$$1,05 < \rho_3 < 1,1 \text{ cm},$$
$$0 < f < 0,03 \text{ cm},$$
$$\cos\zeta = 0,97$$

$\left(\frac{\pi}{2} - \zeta\right.$ étant l'angle du secondaire avec le champ$\left.\right)$ (voir *N. B.* page précédente).

Nous sommes dans le cas d'application de (10) en remplaçant ρ_3 par $r_3 = \frac{\rho_3}{\cos\zeta}$ (voir *N. B.*).

La formule donne la valeur de la masse du mésoton [21] :

$$\boxed{M_0 = 240\,m_0}.$$

Précision du résultat. — 1° Il est important de savoir tout d'abord entre quelles limites peut varier μ_0 suivant les erreurs possibles. Dans les indications que nous donnons ici, nous prenons pour valeurs extrêmes d'une même quantité des valeurs encadrant la mesure par défaut et par excès d'une façon manifeste : il ne s'agit donc pas d'erreur probable.

Erreur sur la mesure de H : On a, dans les conditions de l'expérience, $\frac{\Delta\mu_0}{\mu_0} = \frac{1}{5}\frac{\Delta H}{H}$. Comme $\frac{\Delta H}{H}$ n'atteint pas 5 pour 100, l'erreur correspondante est inférieure à 1 pour 100.

Erreur sur ρ_1 :

$$\frac{\Delta\mu_0}{\mu_0} = \frac{\Delta\rho_1}{\rho_1} = 2 \text{ pour } 100.$$

Erreur sur ρ_3 : L'on commet deux erreurs sur r_3, l'une provenant de ρ_3 (imprécision de la mesure), l'autre de l'incertitude sur $\cos\zeta$. Les valeurs extrêmes de $\cos\zeta$ sont 0,95 et 0,985, et l'erreur sur ρ_3 est 2,5 pour 100.

On a

$$\frac{\Delta\mu_0}{\mu_0} = \frac{2}{3}\frac{\Delta\rho_3}{\rho_3} = 4 \text{ pour } 100.$$

Erreur sur f :

$$\frac{\Delta\mu_0}{\mu_0} = \frac{\rho_3}{(\rho_3 + \rho_4 - \rho_0)}\,\frac{\Delta f}{(\rho_3 - \rho_4 + \rho_0)} = 2 \text{ pour } 100 \text{ environ.}$$

L'erreur due aux conditions photographiques est négligeable : nous faisons la restitution en vraie grandeur, en vue de la mesure, avec l'objectif qui a servi à prendre le cliché : une erreur s'introduit, parce que l'on restitue la trajectoire sur le plan moyen de la chambre, mais elle est négligeable, vu la faible profondeur de la zone éclairée de la chambre.

Nous arrivons donc, en ajoutant toutes les erreurs possibles, à encadrer la valeur de μ_0 entre les limites 240 ± 22.

2° Nous avons supposé qu'il s'agissait d'un choc élastique entre mésoton et électron. Il n'est pas absolument certain que les choses se passent de cette façon, car on peut penser qu'un photon est émis au moment du choc. S'il en était ainsi, la mesure de la masse ne serait plus valable. Mais, la probabilité d'émission d'un photon d'énergie appréciable semble très faible, vu l'énergie faible de l'électron secondaire.

Confirmation de la mesure. — Nous avons eu la chance d'avoir, sur le cliché, une confirmation de l'ordre de grandeur de la masse du mésoton, grâce à l'observation de la trajectoire avant et après traversée de la boîte contenant les compteurs d'électrons commandant la détente.

La masse M_0 peut être obtenue, si l'on connaît les $(H\rho)$ avant et après passage de la plaque, ainsi que l'épaisseur de la plaque : l'épaisseur de matière traversée est équivalente à 3,6 g cm^{-2} d'air. Le rayon de courbure, après traversée, est $55 < \rho < 65$ cm.

On obtient alors, par application des méthodes dérivées de l'équation (1), une valeur de la masse qui peut être considérée comme étant en concordance satisfaisante avec la valeur exacte obtenue par la méthode de la collision élastique.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à M. Maurice de Broglie, qui oriente depuis dix années l'activité scientifique de l'un de nous; nos remercîments vont aussi à M. Aimé Cotton et à ses collaborateurs de Bellevue, qui nous ont toujours facilité le travail à l'Électroaimant avec grande bienveillance, ainsi qu'au Centre national de la Recherche scientifique, dont l'appui moral et matériel a permis la réalisation des expériences. Enfin le travail assidu et intelligent de MM. Boulanger et Déré, aides techniques du C.N.R.S., a rendu possible la construction et la mise au point des appareils délicats utilisés pour nos expériences.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] YUKAWA, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 1935, **17**, p. 48.
[2] S. H. NEDDERMEYER et C. D. ANDERSON, *Phys. Rev.*, 1938, **54**, I, p. 89.
[3] P. EHRENFEST, *Comptes rendus*, 1938, **206**, n° 6, p. 428.
[4] BLACKETT et BRODE, *Proc. Roy. Soc.*, A, 1936, **154**, p. 573.
[5] LEPRINCE-RINGUET et CRUSSARD, *Journ. de Phys.*, 1937, **8**, p. 207.
[6] AUGER, MAZE, P. EHRENFEST et FRÉON, *Journ. de Phys.*, 1939, **10**, p. 39.
[7] BLACKETT,
[8] BOWEN, MILLIKAN et NEHER, *Phys. Rev.*, 1937, **52**, p. 83, et 1938, **53**, p. 219.
[9] KUNZE, *Zeits. f. Phys.*, 1933, **83**, p. 10.
[10] MAÏER-LEIBNITZ, *Zeits. f. Phys.*, 1939, **12**, p. 569.
[11] CORSON et BRODE, *Phys. Rev.*, 1938, **53**, p. 774.
[12] J. J. TURIN et H. R. CRANE, *Phys. Rev.*, 1937, **52**, p. 610.
[13] NISHIMA, TAKENCHI et ICHIMIYA, *Phys. Rev.*, 1937 **52**, p. 1198.
[14] NISHIMA, TAKENCHI et ICHIMIYA, *Phys. Rev.*, 1939, **55**, p. 585.
[15] J. G. WILSON, *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **172**, n° 951, p. 517.
[16] J. C. STREET et E. C. STEVENSON, *Phys. Rev.*, 1937, **52**, p. 1003.
[17] E. J. WILLIAMS et E. PICKUP, *Nature*, 1938, **141**, p. 684.
[18] A. J. RUHLIG et H. R. CRANE, *Phys. Rev.*, 1938, **53**, p. 266.
[19] Mme Pierre CURIE, *Radioactivité* (Hermann, édit., Paris).
[20] P. M. S. BLACKETT, *La radiation cosmique* (Hermann, édit. Paris,, 1935).
[21] J. G. WILSON, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 1938, **166**, p. 482.
[22] L. LEPRINCE-RINGUET, S. GORODETZKY, E. NAGEOTTE et R. RICHARD-FOY, *Comptes rendus*, 1940, **211**, n° 18, p. 382.

FRACTIONNEMENT ÉLECTROLYTIQUE DE L'OXYDE DE TANTALE PROTACTINIFÈRE

Par M. G. BOUISSIÈRES.

Sommaire. — En soumettant à l'électrolyse le tantalifluorure que donne avec la triéthylamine, le pentafluorure de tantale, on peut réaliser un fractionnement de l'oxyde de tantale protactinifère.

Mme Emmanuel-Zavizziano et M. M. Haïssinsky [1] ont établi un mode opératoire permettant de préparer des sources de protactinium (élément 91) en couche mince par électrolyse de solutions fluoammoniacales de titane protactinifère riche en protactinium, l'enrichissement lui-même pouvant être obtenu par hydrolyse électrolytique. Nous nous sommes proposé d'étendre les résultats de ces auteurs aux autres entraîneurs du protactinium et, en particulier, au tantale.

Le protactinium, fixé sur du pentoxyde de tantale, a été dosé par la mesure de l'ionisation produite par son rayonnement α. Nous avons appliqué la technique de M. Tcheng Da-Tchang [2] pour déterminer l'activité, en couche épaisse, par rapport à l'uranium, des produits traités. Si l'on désigne par P (g) le poids de la substance et par a son activité, le produit d'activité $P \times a$ est égal au poids du protactanium contenu dans l'échantillon, à un coefficient près qui dépend de la nature du support. M. Tcheng Da-Tchang [3] a donné $28,76 . 10^{-3}$ comme valeur du produit d'activité correspondant à la quantité de protactinium en équilibre radioactif avec 1 g d'uranium, fixée sur du Ta_2O_5. De ce résultat, nous avons déduit que, pour un échantillon d'oxyde de tantale contenant 1 mg de protactinium, ce produit est égal à 102. Cela nous a permis de faire des mesures en valeur absolue.

Dès les premières expériences, nous avons constaté que les solutions de fluotantalate d'ammonium, comme celles de fluotitanate d'ammonium, s'acidifient nettement au cours de l'électrolyse, ce qui entraîne l'arrêt du dépôt du protactinium. Nous avons pu, en effet, augmenter la quantité de protactinium déposée en maintenant constante la valeur du pH par addition d'ammoniaque.

Cette évolution du pH étant due, en partie du moins, à une perte d'ammoniac par suite de la décomposition du cation ammonium en $NH_3 + H$, nous avons substitué à l'ammoniaque la triéthylamine, base moins volatile, qui donne également avec le pentafluorure de tantale un tantalifluorure [4] aussi soluble que celui d'ammonium. Nous avons ainsi obtenu des solutions dont le pH n'était pas sensiblement modifié par une électrolyse de plusieurs heures. De plus, le complexe préparé avec la triéthylamine est stable en présence d'un excès de la base organique qui ne précipite pas, contrairement à l'ammoniaque, l'hydroxyde de tantale. Aussi le phénomène d'hydrolyse au contact de la cathode est-il moins important que pour les solutions fluoammoniacales.

Nous avons électrolysé des solutions contenant de 0,1 mg à 10 mg de Ta_2O_5, de 0,001 à 0,008 mg de protactinium et 100 mg environ de $FHN(C_2H_5)_3/cm^3$, de pH compris entre 5,6 et 5,8, avec un courant de 15 à 25 mA/cm^2. Nos essais ont été effectués sur 5 cm^3 de solution, dans un petit creuset de platine, avec deux électrodes de platine de 1 cm^2; la face postérieure de la cathode était recouverte d'une couche de matière plastique isolante, l'anode tournait à 300-400 tours/min. Dans les conditions opératoires ainsi définies, le tantale ne se dépose à côté du protactinium qu'en quantité impondérable. Mais après plusieurs heures d'électrolyse, la densité d'activité de la cathode atteint une valeur limite, valeur qui est fonction de la concentration de la solution en protactinium et en oxyde de tantale. L'existence de cette limite ne peut pas être attribuée à des réactions chimiques à la surface de l'électrode provoquées par le rayonnement α, comme c'est le cas pour le polonium, car ici ce rayonnement est faible. Les quantités maxima de protactinium déposées au cours de nos essais correspondaient, en effet, à un courant de saturation d'environ 0,5 U.E.S./cm^2 de surface d'électrode (0,0075 mg de Pa). Le dépôt semble cesser lorsque la cathode est recouverte d'une pellicule que nous n'avons pas identifiée chimiquement.

On peut, d'ailleurs, poursuivre l'électrolyse après avoir désactivé l'électrode. Nous avons ainsi extrait 90 pour 100 du protactinium contenu dans 40 mg de Ta_2O_5 dont l'activité était égale à 38 (0,015 mg de Pa).

Cette méthode qui ne conviendrait pas pour la préparation de sources de forte densité d'activité, constitue un mode de fractionnement de l'oxyde de tantale protactinifère.

Ce travail a été effectué à l'Institut du Radium.

J'exprime ma vive reconnaissance à M. le Professeur Debierne qui m'a accueilli dans son laboratoire et à Mme Joliot-Curie qui m'a constamment aidé de ses précieux conseils. Je remercie M. Bachelet dont les renseignements m'ont été utiles.

Manuscrit reçu le 30 juillet 1941.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Mme H. Emmanuel-Zavizziano et M. Haissinsky, *Comptes rendus*, 1938, 206, p. 1102.
[2] Tcheng Da-Tchang, *Ann. de Chimie*, 1934, 11e série, II, p. 195.
[3] Tcheng Da-Tchang, *Ann. de Chimie*, 1934, 11e série, II, p. 221.
[4] Balke *J. Am. Chem. Soc.*, 1905, 27, p. 1151.

ÉLECTRISATION DE L'AIR LIQUIDE AU CONTACT DES SUBSTANCES ADSORBANTES

Par B. VODAR.
Laboratoire de Physique. Enseignement. Sorbonne.

Sommaire. — Chaque fois qu'il y a vaporisation au moment du contact d'un charbon avec l'azote liquide, le vase qui contient le mélange prend une charge positive. Des phénomènes connexes peuvent masquer cette électrisation; elle n'est pas due à la vaporisation elle-même; le pouvoir adsorbant du charbon n'en est pas une condition nécessaire; son origine est probablement le frottement de l'azote liquide contre les grains d'une substance fortement divisée.

Introduction. — Cet article contient la description des expériences faites au cours de l'hiver 1939-1940, en vue d'éclaircir les causes électriques des explosions spontanées des cartouches de charbon imprégnées d'oxygène liquide.

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

a. Quantités de charbon variant de 20 à 200 g environ.

b. Types de charbon : 1° noir de fumée léger supérieur n° 2 B de la Société française des Noirs de Fumée, à Vandœuvre; 2° noir de fumée léger fin, type C de la même Société; 3° charbon de bois dur des forêts tamisé 20-40; 4° charbon végétal activé Prolabo (granulé).

Quelques expériences ont été faites sur des noirs de fumée de provenance inconnue et sur le charbon végétal R. P. Prolabo pour analyses (pulvérisé) [1].

c. L'azote liquide a été toujours utilisé à la place de l'oxygène liquide pour supprimer les risques d'explosions; au préalable nous avons vérifié que la nature des phénomènes est la même dans l'azote et dans l'oxygène liquides (l'adsorption de ces deux gaz est d'ailleurs peu différente).

d. Nous n'avons cherché à mettre en évidence que des potentiels électrostatiques assez élevés, de l'ordre de 200 à 4000 V et au-dessus, parce que des potentiels plus faibles ne sauraient être une source sérieuse d'explosion; tout phénomène connexe à celui que nous avons étudié a pu nous échapper s'il donne naissance à une différence de potentiel inférieure à une centaine de volts.

Le résultat essentiel de nos expériences peut se résumer ainsi : s'il y a *bouillonnement* au moment où l'on met en contact du charbon avec de l'azote liquide, le *vase* qui les contient se *charge positivement*, alors que *l'azote vaporisé* prend une *charge négative*, les potentiels réalisés dans les conditions de nos essais étant, en général, de l'ordre de 1000 volts.

[1] Nous sommes heureux de remercier M. Gomonet de nous avoir fourni les charbons des trois premiers types.

1. Dispositif expérimental.

— Il a beaucoup varié suivant les conditions requises par les expériences. En général, nous avons versé l'azote liquide sur le charbon à la *température ordinaire* contenu dans un vase cylindrique en métal isolé électriquement et en communication avec les feuilles d'un électroscope (*fig.* 1). Il est utile de disposer l'électroscope assez loin du vase et de suspendre ce dernier à une tige d'ébonite assez longue afin qu'une partie au moins de celle-ci reste sèche, n'étant pas atteinte par le gaz froid vaporisé au moment de l'expérience.

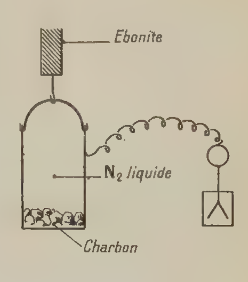


Fig. 1.

Le vase utilisé avait un diamètre de 10 cm et un volume de 500 cm³ environ; il était de forme cylindrique; sa capacité électrique était d'environ 10 U.E.S.; les charges électriques apparues s'obtiennent donc par la formule approximative

$$q_{(\text{coulomb})} = V_{(\text{volts})} \times 10^{-8}.$$

Le charbon a été utilisé sans dessiccation préalable.

2. Description des expériences.

— A. Divers charbons a la température ordinaire. — Nous avons versé l'azote d'une bouteille métallique commerciale sur du charbon à la température ordinaire; il y a eu vaporisation violente de l'azote et, en même temps, une électrisation du vase, le signe de celle-ci étant toujours positif quelle que soit l'espèce de charbon employée.

La valeur du potentiel final dépend beaucoup de la manière de verser l'azote (vitesse, quantité totale), le potentiel est d'autant plus faible que le charbon est isolé de l'atmosphère par une couche plus épaisse d'azote liquide; il est probable que les bulles d'azote formées se déchargent en barbotant dans le liquide.

B. Substances autres que le charbon (ébullition simple). — Des fragments métalliques ou autres (clous, vis, pierre ponce granulée) ne s'électrisent pas lorsqu'on les met en contact avec l'azote liquide, malgré une ébullition très violente; cela montre que le changement d'état n'est pas accompagné d'évolution d'électricité, conformément aux opinions de divers auteurs : Blake [1], Kalischer [5], Faraday [4]; d'autre part, cette observation prouve que l'azote qui sort de la bouteille isolante ne s'électrise pas sensiblement en frottant contre le goulot de celle-ci.

C. Charge de l'azote vaporisé. — Après ces premières expériences, il y avait lieu de penser que l'azote s'échappant du vase contenant le charbon était chargé d'électricité négative.

Pour mettre en évidence l'électrisation de l'azote vaporisé nous avons réalisé le dispositif suivant : un cylindre métallique contenant le charbon était fermé par un bouchon de liège muni d'un entonnoir en pyrex par où l'on versait l'azote liquide et d'un tube d'échappement en pyrex débouchant dans un cylindre isolé relié à l'électroscope et servant de collecteur de charge (*fig.* 2).

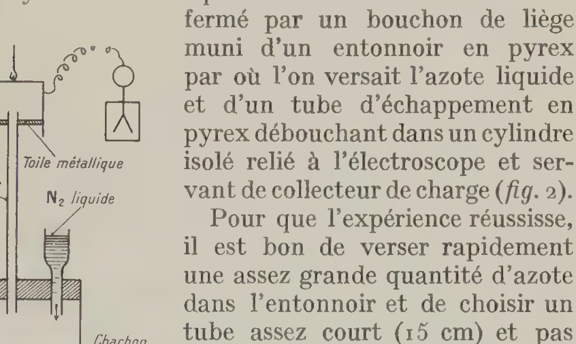


Fig. 2.

Pour que l'expérience réussisse, il est bon de verser rapidement une assez grande quantité d'azote dans l'entonnoir et de choisir un tube assez court (15 cm) et pas trop fin (1 cm de diamètre).

On constate ainsi que l'azote vaporisé est chargé négativement quel que soit le charbon employé.

Comme il est plus difficile de mettre en évidence l'électrisation du gaz dégagé que celle du vase, dans la suite nous avons toujours réuni directement le vase à l'électroscope, comme le faisait Faraday dans son étude sur les vapeurs [4].

D. Expériences sur d'autres gaz liquéfiés. — Il était intéressant de savoir si, avec d'autres gaz liquéfiés, on obtenait des électrisations analogues et de même signe (électrisation positive du charbon) dans le cas de l'oxygène et de l'ammoniac liquides.

Dans le cas de ce dernier nous avons pris soin d'utiliser le liquide à son point d'ébullition normal (— 33° C), afin que la vaporisation fut suffisamment violente au moment du contact avec le charbon; on a trouvé les mêmes résultats qu'avec l'azote.

E. Réchauffement d'un charbon mouillé d'azote liquide. — *Si l'on produit dans un vase isolé relié à l'électroscope le réchauffement brusque du charbon mouillé d'azote liquide, le vase se charge positivement, c'est-à-dire de la même facon qu'au cours de l'adsorption.*

Nous avons produit la désorption brusque en jetant le charbon sur de l'éther de pétrole à la température ordinaire ou sur de l'huile de paraffine à 200° C. Dans le premier cas, le charbon se réchauffe rapidement parce que l'éther de pétrole ayant un point de solidification très bas le mouille bien. Pour qu'il y ait électrisation, il est essentiel que le réchauffement du charbon ait lieu à la surface du liquide; l'expérience réussit le mieux avec le charbon n° 3. Il faut admettre que les bulles d'azote dégagées se déchargent en barbotant dans la masse du liquide. Si l'on emploie l'eau ou l'alcool, chaque grain de charbon s'entoure immédiatement d'une carapace solide ou visqueuse et ne se réchauffe ensuite que très lentement : on n'observe aucune électrisation.

3. **Rôle de l'humidité**. — A. Charbon desséché. — Erbert et Hoffmann [3] ont constaté l'électrisation négative d'un grand nombre de corps pendant leur séjour dans l'air liquide; cette électrisation ne se produisant pas dans l'air absolument privé de suspensions de glace, ils l'avaient attribuée aux frottements des particules de glace contre les corps examinés.

Il résulte de leurs expériences que la glace est le plus positif de tous les corps aux basses températures, constatations en accord avec les observations de Dewar [2] et avec celles d'Armstrong et de Faraday [4] sur le frottement des gouttelettes d'eau contre les solides.

Dans les conditions ordinaires, le charbon contient des quantités assez grandes d'eau; il était donc nécessaire de recommencer les expériences d'électrisation sur du charbon parfaitement sec afin de voir si sa charge positive n'est pas simplement due à l'eau qu'il renferme.

Les premières expériences ont été faites avec le dispositif habituel : le charbon était chauffé à 500° C ou 700° C pendant 10 mn dans une poêle en fer avant d'être versé dans le récipient isolé et il était mis en contact avec l'azote liquide avant d'être complètement refroidi.

Dans ces conditions, l'électrisation est du même ordre de grandeur qu'avec le charbon non chauffé; mais il est probable que le charbon réabsorbe rapidement la vapeur d'eau atmosphérique et n'est plus rigoureusement sec au moment de l'expérience.

b. Pour mettre le charbon étudié à l'abri complet de l'humidité atmosphérique et pour le dessécher d'une manière aussi complète que possible, nous avons adopté le dispositif suivant :

Le charbon est placé (*fig.* 3) dans un ballon, lui-même situé à l'intérieur d'un four électrique à 500° C; un tube pénètre dans le ballon à travers un bouchon de coton de verre; un courant d'air rigoureusement sec est amené en contact avec le charbon et s'échappe à travers le coton de verre de R_1, l'autre sortie, en R_2, étant fermée. L'air est desséché sur 50 cm de $CaCl_2$, 50 cm de ponce sulfurique, 100 cm de chaux vive en pastilles,

100 cm de P_2O_5 et 25 cm de coton de verre refroidi par l'azote liquide; il est parfaitement exempt de vapeur d'eau et de CO_2. Le charbon est soumis à ce traitement pendant une durée de 2 h environ.

Ensuite, on remplace le coton de verre par un bouchon de caoutchouc mastiqué à la picéine, le contact avec l'atmosphère étant empêché par un

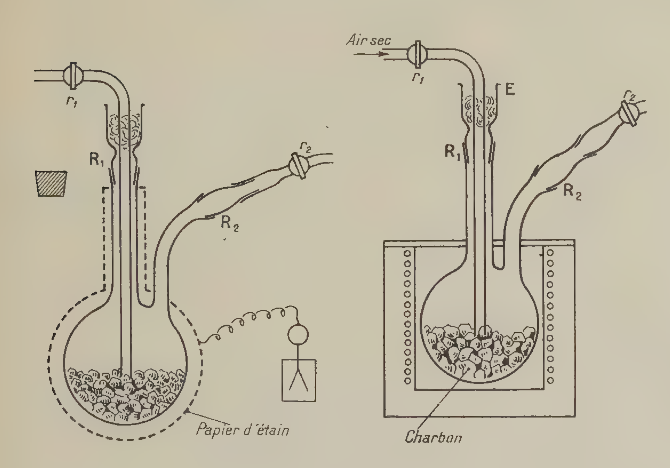


Fig. 3.

courant d'air sec arrivant par R_2; on baisse la température du four jusqu'à 285° C et on fait le vide (1 mm Hg) par R_2; on fait ainsi, à cette température, plusieurs pompages et rentrées d'air sec successifs destinés à éloigner les dernières traces de vapeur d'eau adsorbées qui auraient résisté au premier traitement.

Le vase étant revenu à la température ordinaire, on le sort du four, on enlève le bouchon de caoutchouc qui obstruait le rodage R_1 et l'on y adapte à nouveau l'entonnoir à coton de verre; le tube raccordé au rodage R_2 est alors enlevé; pendant toutes ces opérations le courant d'air sec évite tout contact du charbon avec l'atmosphère. Tout le ballon est alors enveloppé dans une feuille d'étain reliée à l'électroscope et il est suspendu par un fil métallique à une tige horizontale en ébonite d'une longueur suffisante (*fig.* 3 *bis*).

Enfin, l'azote liquide est versé brusquement dans l'entonnoir R_1; la filtration sur le coton de verre débarrasse l'azote des particules de glace en suspension (6); le gaz vaporisé s'échappe par le tube large et court qui débouche en R_2 [2].

Dans ces conditions, on constate que le ballon se charge positivement. Cependant, l'intensité de l'électrisation semble plus faible pour le charbon sec que pour le charbon humide, malgré que, pour le premier, le bouillonnement est plus fort (chaleur d'adsorption plus grande). Donc le charbon sec se charge positivement comme le charbon humide ordinaire.

B. Cas d'un tube de dégagement long. — Si, dans l'expérience précédente, on oblige l'azote vaporisé à cheminer dans un tube long et étroit (30 cm de long, 1 cm de diamètre), les phénomènes prennent un tout autre aspect. On peut faire les constatations suivantes :

1° Charbon (et vase) parfaitement secs : électrisation *négative* du vase;

2° Charbon et vase dans les conditions ordinaires (humides) : électrisation *positive*.

3° Vase rempli de fragments métalliques (inactifs au point de vue électrique, *voir* B) : électrisation *négative*.

4° Mêmes fragments métalliques, mais ballon et tube de dégagement recouverts intérieurement d'une mince couche d'eau : *aucune électrisation*.

Les deux dernières expériences montrent que l'électrisation négative est due au frottement des particules de glace présentes dans l'azote vaporisé contre la paroi du verre qu'elles électrisent négativement.

Il faut alors admettre que dans l'expérience 1°, ou bien des gouttelettes d'azote électrisent négativement le verre, ou bien que toutes les particules de glace n'ont pas été retenues par le coton de verre qui sert à filtrer l'azote liquide. Cela n'a pas d'importance au point de vue du mode opératoire employé au paragraphe précédent, car on cherchait à y éliminer principalement l'eau emprisonnée dans le charbon.

L'interprétation ci-dessus est tout à fait d'accord avec les conclusions de Hébert et Hoffmann [3], de Faraday [4] et de Dewar [2]; en particulier ces auteurs admettent comme un fait établi l'impossibilité d'une électrisation par frottement d'un *gaz pur* contre un solide.

Les résultats relatifs au charbon desséché présentent quelque intérêt pratique : on voit qu'on peut neutraliser la charge de l'azote vaporisé en l'obligeant à exercer un frottement convenable contre une surface solide. Bien entendu, si l'on supprime ainsi la charge globale du vase, on ne peut facilement annuler la formation de différence de potentiel électrique à l'intérieur du vase contenant le charbon.

C. Substances autres que le charbon — Il était intéressant d'étudier le comportement électrique d'autres substances que le charbon afin d'éclaircir le mécanisme de l'électrisation. Nous avons fait

(2) Nous avons vérifié directement qu'il n'y a pas de rentrée d'air atmosphérique au moment de l'arrivée des premières gouttes d'azote liquide dans le ballon; à cette fin, nous avons réuni le rodage R_2 à un tube courbé plongeant dans de l'acide sulfurique concentré et nous n'avons pas observé d'aspiration de ce dernier.

des essais sur les corps suivants dans les conditions habituelles de la figure 1.

a. Nous avons déjà dit, au paragraphe B, que l'ébullition de l'azote liquide au contact de fragments métalliques assez grossiers (de 2 mm de côté au moins) ne produit aucune électrisation. Dans le cas de substances plus divisées on observe cependant une électrisation positive faible; cette électrisation change de signe lorsque la substance a été desséchée par simple chauffage à l'air libre, ainsi que le montrent les résultats suivants :

Substance.	Électrisation conditions ordinaires.	Électrisation desséchée.
Fer en limaille	+ très faible	— forte
Paillette d'oxyde de cuivre	négligeable	— forte
Poudre d'amiante	+ moyenne	— très forte

Le cas de la poudre d'amiante est particulièrement intéressant.

Il faut rapprocher de ces résultats ceux d'Hébert et Hoffmann [3] qui ont constaté qu'un corps sec quelconque plongé dans de l'air liquide pendant un certain temps acquiert une électrisation négative, tandis que celle-ci devient positive si le corps peut se recouvrir d'une couche suffisante de glace.

L'explication doit être probablement cherchée dans le caractère fortement positif de la glace; en effet, les poudres sont toujours plus ou moins humides; leur électrisation est due, dans ce cas, à la glace qui recouvre leurs particules lorsqu'elles sont plongées dans l'air liquide.

Desséchées, au contraire, elles s'électrisent au contact de l'air liquide ou, plus probablement, des particules de glace que celui-ci contient et prennent donc, en général, une électrisation négative.

Dans le cas du charbon nous n'avons jamais observé un changement du signe de l'électrisation; cela peut être dû à une dessiccation insuffisante, malgré les précautions prises, ou au fait que les charbons utilisés se comportent à l'état divisé et aux basses températures comme des corps électropositifs puissants.

4. **Rôle de l'adsorption.** — Nous avons mesuré le pouvoir adsorbant des substances donnant lieu à une électrisation afin de voir si l'existence d'une adsorption véritable est une condition nécessaire de l'électrisation. Par la même occasion, et pour les raisons que nous verrons plus loin, nous avons mesuré la chaleur d'adsorption. Ces deux quantités nous ont été données simultanément par la méthode de Dewar [2]; la figure 4 rappelle le dispositif utilisé : un petit ballon *a* reçoit un poids connu du corps à étudier; après avoir été vidé et le cas échéant, chauffé, il est refroidi dans de l'oxygène liquide contenu dans le vase à doubles parois *b*; quand l'équilibre des températures est atteint, on fait arriver dans le ballon de l'azote desséché par une colonne de $CaCl_2$ et refroidi à la température du bain d'oxygène par passage dans un tube fin *c* entouré d'un peu d'oxygène liquide.

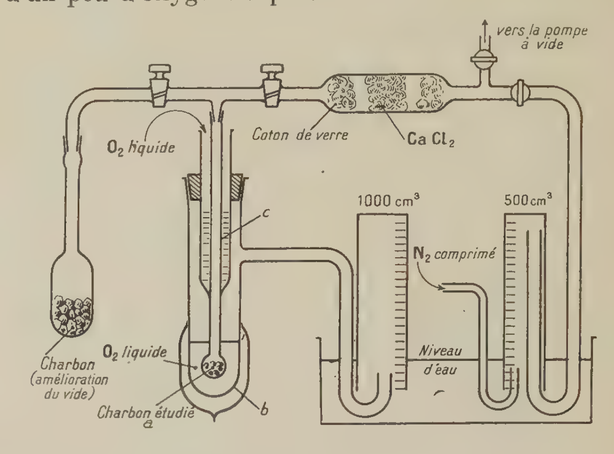


Fig. 4.

Le volume de l'azote ainsi introduit est mesuré sur une cuve à eau; l'adsorption du charbon est égale à ce volume moins celui que contient l'ampoule en l'absence d'adsorbant. La chaleur d'adsorption globale L_a est calculée à partir du volume d'oxygène vaporisé en *b*.

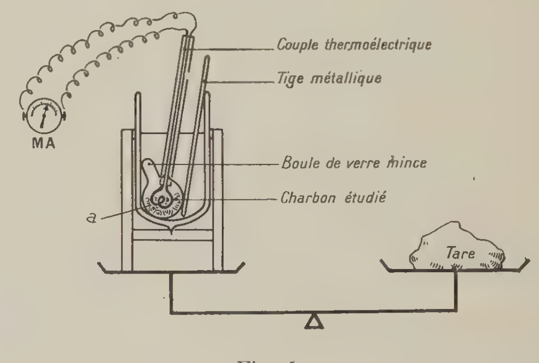


Fig. 5.

On tire de là la chaleur nette d'adsorption $l_a = L_a - L_v$, L_v étant la chaleur de vaporisation de l'azote à la température de l'oxygène liquide.

Dans quelques expériences l_a a été déterminée directement par la méthode, moins précise, de la balance (*fig.* 5) : on attend que le ballon *a*, de 200 cm³ environ, soit en équilibre de température avec le bain d'azote liquide qui l'entoure; cela demande de 45 mn à 3 h suivant les charbons; on fait la tare et l'on note à des intervalles réguliers la perte de poids due à l'évaporation; cette perte est faible et proportionnelle au temps; à un instant donné on brise sous l'azote un ballon soufflé de verre mince;

s'il y a adsorption et si, en outre $L_a > L_v$, on observe un bouillonnement qui cesse après un temps t (quelques minutes); on note alors la perte de poids qui, déduction faite de la perte par évaporation pendant le temps t, permet de calculer l_a si l'on connaît la masse du charbon et la chaleur de vaporisation de l'azote.

Les résultats de ces mesures montrent que, seul le charbon granulé Prolabo était véritablement adsorbant (500 cm³ d'azote dans les conditions normales par gramme de charbon); le charbon n° 3 n'adsorbait que quelques centimètres cubes et les autres charbons ainsi que la poudre d'amiante ne donnaient lieu à aucune adsorption (moins de 1 cm³). L'électrisation peut donc se produire en l'absence de pouvoir adsorbant.

5. **Expériences sur l'électrisation du charbon préalablement refroidi à la température de l'azote liquide.** — Dans le cas d'un adsorbant, on pouvait penser, à priori, que l'électrisation serait plus faible que dans le cas du charbon à la température ordinaire, puisque la vaporisation est plus faible; dans le cas d'un non-adsorbant, le bouillonnement et l'électrisation devaient être nuls.

Pour les charbons sensiblement adsorbants, il faut empêcher la fixation de l'air atmosphérique au cours du refroidissement; pour cela il est nécessaire de refroidir le charbon en vase clos. Nous avons donc opéré de la manière suivante (*fig.* 6) :

Un ballon de 50 cm³, muni d'un rodage plan, était recouvert d'une lame de verre mince collée à la vaseline et assurant une fermeture étanche, même au point d'ébullition de l'azote. Ce ballon était immergé dans un vase de Dewar transparent rempli d'azote liquide; 20 mn de séjour suffisaient pour que tout le charbon fut à 2° C ou 3° C de la température de l'azote; quand cet équilibre était atteint on brisait la lame de verre à l'aide d'une pointe métallique fixée sur un bâton d'ébonite. Le vase de Dewar, entouré de papier d'étain en relation avec l'électroscope, était suspendu à un isolant. Les résultats ont été les suivants :

Charbon n° 1 (Prolabo activé) : bouillonnement intense et *électrisation positive*;

Charbon n° 3 (de bois des forêts) : bouillonnement très faible; *électrisation non perceptible*;

Autres charbons : *ni bouillonnement, ni électrisation.*

Il faut noter, en outre, qu'il n'y a pas d'électrisation globale appréciable dans le cas où le charbon se trouve immergé trop profondément dans l'azote liquide; il est probable que, dans ce cas, les bulles gazeuses se déchargent au cours de leur barbotage dans le liquide.

L'absence de bouillonnement ne peut s'expliquer que dans l'une des hypothèses suivantes : 1° la chaleur globale d'adsorption L_a est égale à la chaleur de vaporisation L_v (c'est-à-dire la chaleur nette d'adsorption est nulle); 2° il n'y a pas d'adsorption du tout. Les mesures d'adsorption montrent que c'est la dernière explication qui est la vraie. Elle est d'accord avec les idées généralement admises d'après lesquelles l_a serait toujours une quantité positive.

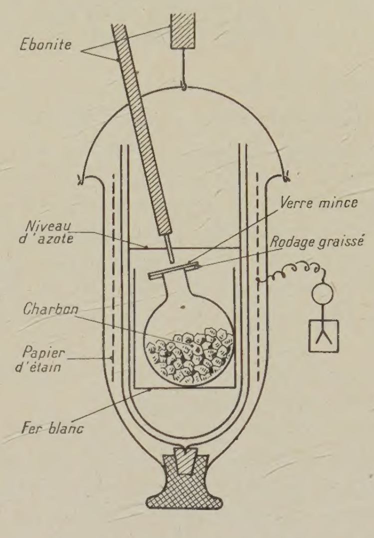


Fig. 6.

A. Action du refroissement préalable dans le cas des charbons adsorbants. — L'électrisation variant dans le même sens que la vaporisation, nous donnons celle-ci sans et avec refroidissement préalable du charbon.

Les nombres que nous donnons ici sont relatifs à l'oxygène.

Vaporisation en centimètres cubes d'oxygène gazeux par gramme de charbon Prolabo n° 4.

	Conditions du charbon ordinaires.	chauffage préalable.
Vaporisation par adsorption....	130 cm³	350 cm³
» par réchauffement.	270	270
» totale à partir de charbon à + 20° C.	400	620
Vaporisation totale à partir de charbon à — 183° C.	130	350

Par gramme de charbon de chaleur spécifique moyenne c entre + 20° C et — 180° C, la quantité de chaleur *due au réchauffement* est : $q = 200.c$ cal. Pour le charbon Prolabo n° 4, c est voisin de 0,1, donc $q = 20$ cal, *soit* 270 cm³ *d'oxygène gazeux évaporé*, puisque la chaleur de vaporisation de celui-ci est de l'ordre de 74 cal par litre de gaz normal.

La quantité d'oxygène vaporisé du fait de l'adsorption dépend des charbons; le seul charbon véritablement adsorbant (Prolabo) a donné les résultats ci-dessus.

Notre charbon était peu adsorbant (500 cm³/g). Dans le cas des charbons plus adsorbants la vaporisation par adsorption pourrait être beaucoup plus grande, car, d'après les résultats de Dewar, relatifs à des charbons de noix de coco adsorbant 1000 cm³/g, L_a augmente avec le pouvoir adsorbant.

B. Mélange de la poudre d'amiante et du charbon. Compensation de l'électrisation. — Nous avons signalé au paragraphe C que la poudre d'amiante *desséchée* s'électrise négativement au contact de l'azote liquide. Nous avons cherché à utiliser cette propriété pour compenser l'électrisation positive du charbon. On arrive à supprimer totalement toute électrisation perceptible du vase de la figure 1 en mélangeant un volume de poudre d'amiante avec 5 volumes de charbon Prolabo n° 4, les deux substances ayant été au préalable chauffées à l'air libre dans une poêle métallique.

La dessiccation préalable de la poudre est nécessaire; celle du charbon n'est faite que dans le but de l'empêcher de communiquer son humidité à l'amiante. Les proportions exactes à employer varient avec le degré de dessiccation de l'amiante et avec les charbons utilisés.

Ce procédé de neutralisation des charges électriques est probablement susceptible de recevoir des applications pratiques : la neutralisation ayant lieu à l'endroit même où l'électricité est formée, puisque charbon et amiante sont intimement mélangés, on doit éviter ainsi la formation de tensions électriques locales.

6. **Conclusion**. — Dans toutes les conditions où nous avons opéré, il y a électrisation positive du charbon chaque fois qu'il y a vaporisation du gaz liquéfié (azote, oxygène, ammoniac) avec lequel il est en contact. Dans certains cas, l'électrisation est masquée par des phénomènes connexes (électrisation du verre sec, décharge des bulles par barbotage). Elle n'est pas due à la vaporisation elle-même.

Pour un charbon préalablement porté à la température du gaz liquéfié, elle est nulle dans le cas des charbons non adsorbants (pas de vaporisation), mais loin d'être négligeable pour les autres.

L'électrisation peut être supprimée en mélangeant le charbon à des poudres convenablement choisies, donnant lieu à une électrisation négative (poudre d'amiante, par exemple).

L'origine de l'électrisation semble être le frottement de l'azote liquide (ou des particules de glace qui s'y trouvent) contre les grains de charbon (ou d'amiante), la glace devant être plus positive que tous les corps étudiés et le charbon étant positif par rapport à l'azote liquide.

L'adsorption n'est pas une condition nécessaire de l'électrisation.

Manuscrit reçu le 19 juin 1941.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Blake, *Wied. Ann.*, 1883, **19**, p. 519.
[2] Dewar, *Chem. News*, 1908, **97**, p. 4.
[3] H. Ebert et B.-A. Hoffmann, *Ann. der Phys.*, 1900, **2**, p. 706.
[4] Faraday, *Exp. Researches in Electricity*, §§ **2075** et suiv.
[5] Kalisher, *Wied. Ann.*, 1883, **20**, p. 614, et 1886, **29**, p. 407.

NOTE DE LABORATOIRE

PROCÉDÉ PERMETTANT DE STABILISER LE FONCTIONNEMENT D'UN AMPLIFICATEUR A LAMPES PAR RAPPORT AUX VARIATIONS DU COURANT DE CHAUFFAGE

Par Eugène COTTON.

Dans les amplificateurs qui utilisent pour le chauffage des filaments, soit une batterie d'accumulateurs, soit le courant du secteur, on constate toujours des variations de ce chauffage. Ces variations sont dues, dans le premier cas, à la décharge progressive de la batterie et, dans le second, aux variations de la tension du secteur qui se font toujours sentir malgré l'adjonction de dispositifs de stabilisation (lampe fer-hydrogène, etc.). Même lorsque l'amplificateur est construit avec des lampes à chauffage indirect, ces variations du chauffage produisent des modifications du coefficient d'amplification. Cet inconvénient est particulièrement gênant lorsqu'il s'agit d'enregistrements automatiques précis et de longue durée. Il nous a donc paru intéressant de chercher une méthode de stabilisation automatique de la sensibilité.

1. Stabilisation d'une lampe. — Considérons d'abord le cas d'une seule lampe. La pente dynamique P de la lampe étant fonction de la tension aux bornes du filament V_f et de la polarisation grille V_g, on a, pour de faibles variations de ces trois grandeurs

$$\Delta P = \frac{\partial P}{\partial V_f}\,\Delta V_f + \frac{\partial P}{\partial V_g}\,\Delta V_g.$$

Pour que la pente demeure indépendante de V_f au voisinage du point de fonctionnement $V_{f_0}\ V_{g_0}$, il faut et il suffit que toute variation ΔV_f entraîne automatiquement une variation ΔV_g qui annule ΔP, soit

$$\Delta V_g = -\left[\left(\frac{\partial P}{\partial V_f}\right)_0 : \left(\frac{\partial P}{\partial V_g}\right)_0\right]\Delta V_f = -a\,\Delta V_f,$$

$$a = \left(\frac{\partial P}{\partial V_f}\right)_0 : \left(\frac{\partial P}{\partial V_g}\right)_0$$

ou

$$V_g - V_{g_0} = -a(V_f - V_{f_0}),$$

ce qu'on peut écrire

$$\boxed{V_g = b - aV_f}, \qquad \text{avec} \quad b = V_0 + aV_{f_0}.$$

Pour traduire expérimentalement cette relation, on peut relier la grille par l'intermédiaire d'une source de tension égale à b à un point M dont le potentiel par rapport au point commun est $-aV_f$ (suivant que a est positif ou négatif, ce point commun se trouvera à l'extrémité positive ou à l'extrémité négative du filament). Pour $a \leqq 1$, on peut simplement prendre le point M sur un potentiomètre AB

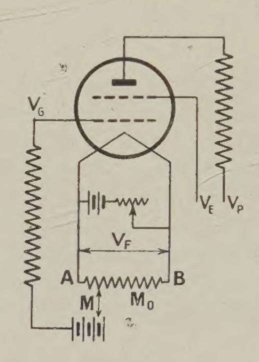


Fig. 1.

branché aux bornes du filament. Au contraire, pour $a > 1$, on serait conduit à augmenter la tension de la source de chauffage au moins jusqu'à la valeur aV_f naturellement supérieure à V_f. C'est un inconvénient qui est d'autant plus gênant que a est plus grand, et qui peut même devenir prohibitif. En particulier, dans le cas limite où a devient infini $\left[\left(\frac{\partial P}{\partial V_g}\right)_0 = 0\right]$, c'est-à-dire lorsque le point de fonctionnement se trouve sur la partie rectiligne de la caractéristique de plaque, la compensation devient même théoriquement irréalisable. En résumé, la compensation sera d'autant plus facile que le point de fonctionnement sera situé sur une partie plus courbe de la caractéristique. Cela ne présente aucun inconvénient lorsque les variations du potentiel de grille sont suffisamment petites.

Remarquons que la manière la plus simple de fixer le point M entre A et B, sur le potentiomètre, est de procéder empiriquement. En effet, la position d'équilibre M_0 de M limite deux régions M_0A, M_0B du potentiomètre. Le déplacement de M vers l'une ou l'autre de ces régions produit un déséquilibre, soit dans le sens d'une sous-compensation, soit dans le sens d'une sur-compensation.

Résultats. — La lampe que nous avons étudiée, était une pentode H. F. E. 446, dont les conditions de fonctionnement étaient les suivantes : tension plaque 200 V, tension grille écran 100 V polarisation grille $V_{g_0} = -4$ V, résistance plaque, 300 000 ohms, résistance grille 1 MΩ.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus :

PENTE (unités arbitraires).			
Montage. / V_f (volts).	Non compensé.	Compensé.	Sur-compensé.
4,10	100	100	100
3,90	92	100	113

2. **Stabilisation de l'ensemble de l'amplificateur.** — Le coefficient d'amplification global K de l'amplificateur dépend de la polarisation grille V_g de l'une des lampes qui le composent. Un raisonnement identique à celui utilisé pour la stabilisation de la pente d'une lampe montre que l'on peut compenser les effets des variations ΔV_f du chauffage global par des variations proportionnelles ΔV_g de la polarisation grille de cette lampe. On retrouvera ici

$$V_g = b - aV_f,$$

avec cette fois

$$a = \left(\frac{\partial K}{\partial V_f}\right)_0 : \left(\frac{\partial K}{\partial V_g}\right)_0,$$

et toujours

$$b = V_{g_0} + aV_{f_0}.$$

Il est préférable d'agir sur l'une des premières lampes amplificatrices de manière à ce que les lampes suivantes puissent travailler dans les parties rectilignes de leurs caractéristiques.

Résultats. — L'amplificateur utilisé était un amplificateur proportionnel établi par MM. J. Thibaud et P. Comparat. Les résultats obtenus sont les suivants :

COEFFICIENT D'AMPLIFICATION (unités arbitraires).			
Montage. / V_f (volts).	Non compensé.	Compensé.	Sur-compensé.
4,02	100	100	100
3,80	74	100	139

Il est possible actuellement de choisir des lampes pour lesquelles les variations de chauffage influent moins sur l'amplification que dans le cas des lampes étudiées par nous. Cependant, le dispositif indiqué conserve son intérêt pour des études de précision nécessitant des expériences de longue durée.